MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

III. BAND.

JAHRGANG 1882.

BIBLIOTHEK
N.: 2400
DER WE HANDELS AKADEMIE

WIEN.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1883.

608.653-B.Neu-Per
3
1882

ÖSTERR. NATIONALBIBLIOTHEK
WIEN

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Brauner, Bohuslav, Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. I. Experimenteller Theil. II. Theoretischer Theil (Mit 1 Tafel) 1

Weidel, H., Beiträge zur Kenntniss der Tetrahydrocinchoninsäure (Mit 5 Holzschnitten) 61

Maly, Rich. und **Hinteregger,** Fr., Studien über Caffeïn und Theobromin III. 85

— und **Andreasch,** Rud., Studien über Caffeïn und Theobromin IV. 92

Senhofer, C., Über Naphtalintetrasulfosäure 111

Herzig, J., Über die Constitution des Guajols 118

Goldschmiedt, G. und **Herzig,** J., Über das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation 126

— Notiz über das Vorkommen von Bernsteinsäure in einem Rindenüberzug auf *Morus alba* 136

Doelter, C., Über die Einwirkung des Elektromagneten auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben. (Mit 1 Holzschnitt) 139

Jahn, Hans, Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole . . 165

— Über die Dampfdichte des Broms (Mit 1 Holzschnitt.) 176

Brücke, Ernst, Über die Nachweisung von Harnstoff mittelst Oxalsäure

Eder, J. M. und **Ulm,** G., Über das Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron 197

Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Über zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher 205

Pebal, L., Über die Anwendung von Elektromagneten zur mechanischen Scheidung von Mineralien 222

Boehm, Jos., Über Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser 224

Haitinger, Ludwig, Vorläufige Mittheilung über Glutaminsäure und Pyrrol 228

Zepharovich, V., Ritter v., Über die Formen des Bibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ 231

Janovsky, J. V., Über Sulfosäuren des Azobenzols 237

Reinitzer, B., Studien über das Verhalten der Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums 249

Reinitzer, Friedr., Analyse eines vegetabilischen Fettes. (Mit 1 Tafel) 266

Seite

Berwerth, Fritz, Über die chemische Zusammensetzung der Amphibole 273

Maly, R., Über das Basen-Säureverhältniss im Blutserum und andern thierischen Flüssigkeiten. Ein Beitrag zur Lehre von der Secretbildung 309

Emich, Friedrich, Über das Verhalten der Rindsgalle zu der Hüfner'schen Reaction und einige Eigenschaften der Glycocholsäure. (Mit 2 Holzschnitten.) 325

Mauthner, Julius, Über das optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins 343

Wegscheider, Rudolf, Über Derivate und Constitution der Opiansäure und Hemipinsäure 348

Skraup, Zd. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe (3. Mittheilung) 381

Weselsky, P. und **Benedikt** R., Über einige Nitroproducte aus der Reihe des Brenzkatechins. (Mit 3 Holzschnitten.) 386

Singer, Max, Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe 395

Doelter, C., Über die mechanische Trennung der Mineralien 411

Hammerl, Hermann, Beiträge zur Kenntniss der Hydratbildung von Salzen 419

Andreasch, R., Über gemischte Alloxantine 428

— — Über Cyamidoamalinsäure 433

— — Über ein Reductionsproduct des Cholestrophans, den Dimethylglyoxylharnstoff 436

Natterer Konrad, Über Monochloraldehyd 442

Zulkowsky, C., Über die Bestandtheile des Corallins (Schluss) . . . 465

Brauner, B., Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. II. Abhandlung . 486

Janovsky, J. V., Über die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure 504

Vortmann, G., Über eine Methode zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod, und des Broms neben Jod 510

Skraup, Zd. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe (IV. Mittheilung) 531

— und **Vortmann,** G., Über Derivate des Dipyridyls (I. Mittheilung) 570

Weidel, H. und **Brix,** R., Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure 603

Fossek, Wilh., Vorläufige Mittheilung über einige neue Derivate des Isobutyraldehyds 622

Freund, August, Über Trimethylen 625

Etti, C., Über Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin 637

Barth, L. v. und **Schreder,** J., Über die Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf Orcin und Gallussäure 645

Habermann, J. und **Hönig,** M., Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten. I. Abhandlung 651

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Brauner, Bohuslav, Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. I. Experimenteller Theil. II. Theoretischer Theil (Mit 1 Tafel) 1

Weidel, H., Beiträge zur Kenntniss der Tetrahydrocinchoninsäure (Mit 5 Holzschnitten) 61

Maly, Rich. und **Hinteregger,** Fr., Studien über Caffeïn und Theobromin III. 85

— und **Andreasch,** Rud., Studien über Caffeïn und Theobromin IV. 92

Senhofer, C., Über Naphtalintetrasulfosäure 111

Herzig, J., Über die Constitution des Guajols 118

Goldschmiedt, G. und **Herzig,** J., Über das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation 126

— Notiz über das Vorkommen von Bernsteinsäure in einem Rindenüberzug auf *Morus alba* 136

Doelter, C., Über die Einwirkung des Elektromagneten auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben. (Mit 1 Holzschnitt) 139

Jahn, Hans, Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole . . 165

— Über die Dampfdichte des Broms (Mit 1 Holzschnitt.) 176

Brücke, Ernst, Über die Nachweisung von Harnstoff mittelst Oxalsäure

Eder, J. M. und **Ulm,** G., Über das Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron 197

Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Über zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher 205

Pebal, L., Über die Anwendung von Elektromagneten zur mechanischen Scheidung von Mineralien 222

Boehm, Jos., Über Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser 224

Haitinger, Ludwig, Vorläufige Mittheilung über Glutaminsäure und Pyrrol 228

Zepharovich, V., Ritter v., Über die Formen des Bibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ 231

Janovsky, J. V., Über Sulfosäuren des Azobenzols 237

Reinitzer, B., Studien über das Verhalten der Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums 249

Reinitzer, Friedr., Analyse eines vegetabilischen Fettes. (Mit 1 Tafel) 266

Seite

Berwerth, Fritz, Über die chemische Zusammensetzung der Amphibole 273

Maly, R., Über das Basen-Säureverhältniss im Blutserum und andern thierischen Flüssigkeiten. Ein Beitrag zur Lehre von der Secretbildung 309

Emich, Friedrich, Über das Verhalten der Rindsgalle zu der Hüfner'schen Reaction und einige Eigenschaften der Glycocholsäure. (Mit 2 Holzschnitten.) 325

Mauthner, Julius, Über das optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins 343

Wegscheider, Rudolf, Über Derivate und Constitution der Opiansäure und Hemipinsäure 348

Skraup, Zd. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe (3. Mittheilung) 381

Weselsky, P. und **Benedikt** R., Über einige Nitroproducte aus der Reihe des Brenzkatechins. (Mit 3 Holzschnitten.) 386

Singer, Max, Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe 395

Doelter, C., Über die mechanische Trennung der Mineralien 411

Hammerl, Hermann, Beiträge zur Kenntniss der Hydratbildung von Salzen 419

Andreasch, R., Über gemischte Alloxantine 428

— — Über Cyamidoamalinsäure 433

— — Über ein Reductionsproduct des Cholestrophans, den Dimethylglyoxylharnstoff 436

Natterer Konrad, Über Monochloraldehyd 442

Zulkowsky, C., Über die Bestandtheile des Corallins (Schluss) . . . 465

Brauner, B., Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. II. Abhandlung . 486

Janovsky, J. V., Über die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure 504

Vortmann, G., Über eine Methode zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod, und des Broms neben Jod 510

Skraup, Zd. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe (IV. Mittheilung) 531

— und **Vortmann,** G., Über Derivate des Dipyridyls (I. Mittheilung) 570

Weidel, H. und **Brix,** R., Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure 603

Fossek, Wilh., Vorläufige Mittheilung über einige neue Derivate des Isobutyraldehyds 622

Freund, August, Über Trimethylen 625

Etti, C., Über Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin 637

Barth, L. v. und **Schreder,** J., Über die Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf Orcin und Gallussäure 645

Habermann, J. und **Hönig,** M., Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten. I. Abhandlung 651

Sach-Register.

A.

Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums: Studien über das Verhalten derselben, siehe Chrom.

Acetotetrahydrocinchoninsäure: Darst. Eig. Zus. Nichtverbindbarkeit mit Säuren oder Platinchlorid. Salze (Ammon, Kalium, Calcium, dieses letztere analysirt), H. Weidel. 62—65.

— Kryst. Best., A. Brezina. 63—64.

Adipinsäure (normale?), siehe Hydropyrocinchonsäure.

Äthylmethylmalonsäure (?): Bild. in geringen Mengen neben Hydropyrocinchonsäure (normaler Adipinsäure?) bei der Behandlung des mit dem öligen Nebenproducte verunreinigten Pyrocinchonsäureanhydrids mit Natriumamalgam. Darst. Eig. Zus., H. Weidel und R. Brix. 620.

β-Äthylpyridin: Bild. b. d. Zinkstaubdestillation des syrupösen, aus Cinchonin durch Oxydation mittelst Chromsäure, entstehenden Productes. Trennung von anderen mitgebildeten Basen (Pyridin, Chinolin), Eig. Zus. Platindoppelsalz, Krystallform des letzteren. Golddoppelsalz, Oxydation mit Kaliumpermanganat, Bild. v. Nicotinsäure. Wahrscheinl. Identität des β-Äthylpyridins mit β-Lutidin v. Williams, H. Weidel u. K. Hazura. 776—778, 780—785.

— salzsaure Platindoppelverbindg. Kryst. Best., A. Brezina. 782.

Ätznatron: Über die Einwirkung von schmelzendem, auf Orcin u. Gallussäure, L. Barth und J. Schreder. 645.

Alkohol: ungesättigter $C_5H_{10}O$: Bild. aus Guajol durch nascirenden Wasserstoff, J. Herzig. 122—123.

Alkohole: secundäre: Zur Kenntniss ihrer Amnibasen, Hans Jahn. 165.

Alloxantin, siehe Di- u. Tetramethylalloxantin.

Alloxantine: Über gemischte, Unsymetrisches Dimethylalloxantin aus Dimethyldialursäure und Alloxan, Darst. Eig. Zus. Constitution. Monomethylalloxantin aus Dialursäure und Monomethylalloxan, Darst. Eig. Zus., Rudolf Andreasch. 428—432.

Aluminium, Chrom, Eisen: Studien über das Verhalten der Acetate ders., siehe Chrom.

Aluminiumchlorid: Einwirkg. v. Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart desselben (vorläufige Mittheilung), Max Hönig u. Franz Berger. 668.

Amalinsäure: Bild. b. d. Einwirkg. von mehr als 2 At. Brom auf 1 Mol. Caffeïn bei Gegenwart v. Wasser im geschlossenen Rohre bei 100°. Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 88—90.

— Formel ders., Zus. Überführung in Dimethyldialursäure durch H_2S. Synthese ders. beim Vermischen von Dimethyldialursäure u. Dimethylalloxan (1 Mol.: 1 Mol.) Constitution. Erkennung ders. als Tetramethylalloxantin. Zersetzung durch kochendes Wasser, Bild. v. Dimethyloxamid neben Kohlensäure, Rich. Maly und Rud. Andreasch. 103—107.

— des Theobromins, s. Dimethylalloxantin.

Ameisensäure: Bild. b. d. Oxydation v. Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung. J. Habermann u. M. Hönig. 653—658, 661—662.

Amidoazobenzolsulfosäure: Aus leichtlöslicher Mononitrosäure (B.) durch Reduction, nicht identisch mit der aus Diazoverbindungen erhaltenen, J. V. Janovsky. 505.

Amidobenzol- (meta?) bisulfosäure, siehe Disulfanilsäure.

Amidobenzol, siehe Tri- u. Tetraamidobenzol u. Meta-(α)-Phenylendiamin.

α-Amidobenzolsulfosäure (meta): Bild. b. d. Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure auf Azobenzoldimetasulfosäure. Eig. (Identität mit der Limprichtschen Säure) Überführung in Resorcin durch schmelzendes Kali. Constitution, J. V. Janovsky. 244.

***p*-Amidobenzolsulfosäure,** siehe Sulfanilsäure.

Amidochlorhydroeugenol: Bild. b. d. Einwirkg. Zinn u. Salzsäure auf Mononitroeugenol. Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindg., P. Weselsky u. R. Benedikt. 389—391.

Amidoglutarsäure, siehe Glutaminsäure.

Aminbasen: secundärer Alkohole: Zur Kenntniss derselben. Isopropylamin aus Isopropyljodur u. alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° neben Propylen u. Polymeren (letztere als Hauptproducte der Reaction). Durch die Hoffmann'sche Senfölreaction fast gewiss dargethan, dass nur Monamin vorhanden. Aus letzterem Isopropylsenföl und das entsprechende Thiosinamin, Darst. Eig. Zus. neben Diisopropylsulfoharnstoff, Darst. Eig. Zus. Analoger Verlauf der Reaction und ausschliessliche Bildung v. Monamin aus secundärem Hexyljodür und alkohol. Ammoniak, neben Hexylen u. Polymeren. Ebenso Unmöglichkeit durch Einwirkg. von Hexyljodür auf secundäres Hexylamin, höher substituirte Amine zu erzeugen. Secundäres (Mono-) Octylamin, ebenfalls ausschliessliches Product der Einwirkg. v. secundärem Octyljodür auf alkohol. Ammoniak, Überführung in Octylsenföl u. weiters in Octylthiosinamin. Unmöglichkeit aus obigem Octylamin durch Digeriren mit Octyljodür oder Amyljodür höher substituirte Amine zu erhalten, sehr träge Einwirkg. von Methyljodür, schliesslich aber doch Bildg. von Trimethyloctylammoniumjodür, Theoretisches, Hans Jahn. 165 bis 175.

Sach-Register.

A.

Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums: Studien über das Verhalten derselben, siehe Chrom.

Acetotetrahydrocinchoninsäure: Darst. Eig. Zus. Nichtverbindbarkeit mit Säuren oder Platinchlorid. Salze (Ammon, Kalium, Calcium, dieses letztere analysirt), H. Weidel. 62—65.

— Kryst. Best., A. Brezina. 63—64.

Adipinsäure (normale?), siehe Hydropyrocinchonsäure.

Äthylmethylmalonsäure (?): Bild. in geringen Mengen neben Hydropyrocinchonsäure (normaler Adipinsäure?) bei der Behandlung des mit dem öligen Nebenproducte verunreinigten Pyrocinchonsäureanhydrids mit Natriumamalgam. Darst. Eig. Zus., H. Weidel und R. Brix. 620.

β-Äthylpyridin: Bild. b. d. Zinkstaubdestillation des syrupösen, aus Cinchonin durch Oxydation mittelst Chromsäure, entstehenden Productes. Trennung von anderen mitgebildeten Basen (Pyridin, Chinolin), Eig. Zus. Platindoppelsalz, Krystallform des letzteren. Golddoppelsalz, Oxydation mit Kaliumpermanganat, Bild. v. Nicotinsäure. Wahrscheinl. Identität des β-Äthylpyridins mit β-Lutidin v. Williams, H. Weidel u. K. Hazura. 776—778, 780—785.

— salzsaure Platindoppelverbindg. Kryst. Best., A. Brezina. 782.

Ätznatron: Über die Einwirkung von schmelzendem, auf Orcin u. Gallussäure, L. Barth und J. Schreder. 645.

Alkohol: ungesättigter $C_5H_{10}O$: Bild. aus Guajol durch nascirenden Wasserstoff, J. Herzig. 122—123.

Alkohole: secundäre: Zur Kenntniss ihrer Amnibasen, Hans Jahn. 165.

Alloxantin, siehe Di- u. Tetramethylalloxantin.

Alloxantine: Über gemischte, Unsymetrisches Dimethylalloxantin aus Dimethyldialursäure und Alloxan, Darst. Eig. Zus. Constitution. Monomethylalloxantin aus Dialursäure und Monomethylalloxan, Darst. Eig. Zus., Rudolf Andreasch. 428—432.

Aluminium, Chrom, Eisen: Studien über das Verhalten der Acetate ders., siehe Chrom.

Aluminiumchlorid: Einwirkg. v. Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart desselben (vorläufige Mittheilung), Max Hönig u. Franz Berger. 668.

Amalinsäure: Bild. b. d. Einwirkg. von mehr als 2 At. Brom auf 1 Mol. Caffeïn bei Gegenwart v. Wasser im geschlossenen Rohre bei 100°. Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 88—90.

— Formel ders., Zus. Überführung in Dimethyldialursäure durch H_2S. Synthese ders. beim Vermischen von Dimethyldialursäure u. Dimethylalloxan (1 Mol.: 1 Mol.) Constitution. Erkennung ders. als Tetramethylalloxantin. Zersetzung durch kochendes Wasser, Bild. v. Dimethyloxamid neben Kohlensäure, Rich. Maly und Rud. Andreasch. 103—107.

— des Theobromins, s. Dimethylalloxantin.

Ameisensäure: Bild. b. d. Oxydation v. Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung. J. Habermann u. M. Hönig. 653—658, 661—662.

Amidoazobenzolsulfosäure: Aus leichtlöslicher Mononitrosäure (B.) durch Reduction, nicht identisch mit der aus Diazoverbindungen erhaltenen, J. V. Janovsky. 505.

Amidobenzol- (meta?) bisulfosäure, siehe Disulfanilsäure.

Amidobenzol, siehe Tri- u. Tetraamidobenzol u. Meta-(α)-Phenylendiamin.

α-Amidobenzolsulfosäure (meta): Bild. b. d. Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure auf Azobenzoldimetasulfosäure. Eig. (Identität mit der Limprichtschen Säure) Überführung in Resorcin durch schmelzendes Kali. Constitution, J. V. Janovsky. 244.

***p*-Amidobenzolsulfosäure,** siehe Sulfanilsäure.

Amidochlorhydroeugenol: Bild. b. d. Einwirkg. Zinn u. Salzsäure auf Mononitroeugenol. Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindg., P. Weselsky u. R. Benedikt. 389—391.

Amidoglutarsäure, siehe Glutaminsäure.

Aminbasen: secundärer Alkohole: Zur Kenntniss derselben. Isopropylamin aus Isopropyljodur u. alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° neben Propylen u. Polymeren (letztere als Hauptproducte der Reaction). Durch die Hoffmann'sche Senfölreaction fast gewiss dargethan, dass nur Monamin vorhanden. Aus letzterem Isopropylsenföl und das entsprechende Thiosinamin, Darst. Eig. Zus. neben Diisopropylsulfoharnstoff, Darst. Eig. Zus. Analoger Verlauf der Reaction und ausschliessliche Bildung v. Monamin aus secundärem Hexyljodür und alkohol. Ammoniak, neben Hexylen u. Polymeren. Ebenso Unmöglichkeit durch Einwirkg. von Hexyljodür auf secundäres Hexylamin, höher substituirte Amine zu erzeugen. Secundäres (Mono-) Octylamin, ebenfalls ausschliessliches Product der Einwirkg. v. secundärem Octyljodür auf alkohol. Ammoniak, Überführung in Octylsenföl u. weiters in Octylthiosinamin. Unmöglichkeit aus obigem Octylamin durch Digeriren mit Octyljodür oder Amyljodür höher substituirte Amine zu erhalten, sehr träge Einwirkg. von Methyljodür, schliesslich aber doch Bildg. von Trimethyloctylammoniumjodür, Theoretisches, Hans Jahn. 165 bis 175.

Ammon: ölsaures: Zerlegung beim Erwärmen seiner Lösung in Ammon, das entweicht und in ein zurückbleibendes saures Salz. Friedrich Reinitzer. 271.

— stearinsaures: Zerlegung beim Erwärmen der Lösung desselben in entweichendes Ammoniak u. rückbleibendes saures Salz, Friedrich Reinitzer. 271.

Ammoniak: Über die Producte der Einwirkung desselben auf Propionaldehyd (vorläufige Mittheilung), Alfred Waage. 693—695.

Amphibole: Über die chemische Zusammensetzung ders. frühere Ansichten. Eig. Zus. ermittelt bei: 1. Tremolith, 2. Strahlstein (*a.* Krystalle aus Nephrit, *b.* dichter Strahlstein, sog. Kawakawa-Nephrit, *c.* Asbest), 3. Arfvedsonit, 4. Thonerde-Hornblende, 5. Thonererde-Hornblende (Pargasit), 6. Glaucophan, Theoretisches, Fritz Berwerth. 273—307.

Amylalkohol: Bild. aus Guajol durch nascirenden Wasserstoff. J. Herzig. 122—123.

— käuflicher: Über das Vorkommen organischer Basen in demselben, Nachweis von Pyridin in einigen Sorten, während in anderen eine höher siedende, wahrscheinlich zweisäurige Base vorhanden war. Historisches über die Entstehung stickstoffhältiger Basen bei der Alkoholgährung, Erklärungsversuche dieser Entstehung. Ludwig Haitinger. 688—692

Anisol: Bild b. d. trockenen Destillation des anissauren Kalks, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 128—130.

Anissäure: Verhalten des Kalksalzes derselben bei der trockenen Destillation, Bild. v. Phenol, Anisol u. Anissäuremethyläther als flüchtige Producte, von Salicylsäure u. α-Oxyisophtalsäure (neben Kohlensäure u. schmierigen Producten), in Form ihrer Kalksalze, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 127—132.

Anissäuremethyläther: Bild. b. d. trockenen Destillation des anissauren Kalks. G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 129—130.

Apocaffeïn: Bild. b. d. Einwirkg. v. chlorsaurem Kalium u. Salzsäure auf Caffeïn neben Dimethylalloxan u. Methylamin. Darst. Eig. Zus. Zersetzung beim Kochen mit Wasser. Bild. v. Caffursäure u. Kohlensäure, Rich. Maly u. Rudolf Andreasch. 100—102.

Apotheobromin: Bild. b. d. Einwirkg. v. Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Theobromin neben Monomethylalloxan. Trennung v. letzterem, Eig. Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 108—109.

Arfvedsonit (Grönland): Eig. Zus. Formel, Fritz Berwerth. 288—293.

Asbest (aus Tirol): Eig. Zus. Formel, Fritz Berwerth. 287—288.

Aurin, oxydirtes (sog.): Nachweis, dass dasselbe nichts anderes ist als Aurinsulfat, Carl Zulkowsky. 479—484.

— siehe Tetrabromaurin.

Azobenzol: Über Sulfosäuren dess., Azobenzolmonosulfosäure, Überführung in Sulfanilsäure (*p*-Amidobenzolsulfosäure) Eig. Zus., Const. der ersteren, Chlorid b. d. Einwirkg. v. Phosphorpentachlorid auf d. Natronsalz. Eig. Zus. Azobenzoldisulfosäuren, Bild. b. d. Einwirkg. v. Azo-

benzol auf krystallisirte Pyroschwefelsäure bei einer Temp. v. 150° bis 160° drei Isomere, Trennung v. einander, Azobenzoldiparasulfosäure, Chlorid (Zus.), Salze (Kalium, Baryum), Überführung in Sulfanilsäure, daraus Constitution, Azobenzoldimetasulfosäure, Chlorid (Zus.), Salze (Kalium, Baryum), Überführung in α-Amidobenzolsulfosäure (meta) (identisch mit der Limpricht'schen) und dieser letzteren durch Schmelzen mit Kali in Resorcin (daraus Constitution), dritte Azobenzoldisulfosäure (wahrscheinl. beide SHO_3-Gruppen in einem Benzolkern). Eig. Salze (Silber, Baryum). Überführung in die sogenannte Disulfanilsäure (wahrscheinl.) daraus Constitution (?), Substitutionsproducte der Azobenzolmonosulfosäure. Mononitrosäure (neben einer zweiten noch nicht näher untersuchten), Darst. Eig. Salze (Baryum, Silber, Kalium). Azobenzolcyanid aus Monosulfosäure b. Schmelzen mit Cyankalium, daraus Azobenzolmonocarbonsäure, J. V. Janovsky. 237—248.

Azobenzolcarbonsäurenitril, siehe Azobenzolcyanid.

Azobenzolcyanid: Aus Azobenzolmonosulfosäure b. Schmelzen mit Kaliumcyanid, daraus Azobenzolmonocarbonsäure, J. V. Janovsky. 248.

Azobenzoldimetasulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. krystallisirter Pyroschwefelsäure auf Azobenzol, Trennung v. Isomeren, Eig. Zus., Chlorid (Zus.), Salze (Kalium. Baryum), Überführung in α-Amidobenzolsulfosäure (meta). Eig. d. letzteren (identisch mit d. Limpricht'schen) und Überführung durch schmelzendes Kali in Resorcin. Constitution der Azobenzoldimetasulfosäure, J. V. Janovsky. 239—245.

Azobenzoldiparasulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. krystallisirter Pyroschwefelsäure auf Azobenzol. Trennung v. gleichzeitig gebildeten Isomeren, Chlorid (Zus.), Salze (Kalium, Baryum), Überführung in Sulfanilsäure, Constitution, J. V. Janovsky. 238—243.

Azobenzoldisulfosäure (dritte Isomere, beide Sulfogruppen wahrscheinl. in einem Benzolkern) Darst. Eig. Salze (Silber, Baryum), Überführung in (wahrscheinl.) Disulfanilsäure, Constitution, J. V. Janovsky. 242, 245—247.

Azobenzolmonocarbonsäure : Aus Azobenzolcyanid b. Verseifen oder Kochen mit Salzsäure, J. V. Janovsky. 248.

Azobenzolmonosulfosäure: Eig. Zus. Const. Überführung in Sulfanilsäure, Chlorid der ersteren aus d. Natronsalze u. Phosphorpentachlorid. Darst. Eig. Zus. Mononitrosäure daraus, Darst. Eig. Salze (Baryum, Silber, Kalium). Schmelzen der Monosulfosäure mit Kaliumcyanid, Bild. d. entsprechenden Säurenitrils, daraus eine krystallisirende Azobenzolmonocarbonsäure, J. V. Janovsky. 237—238, 247—248.

Azobenzolparasulfosäure: Über die Nitroderivate derselben. Einwirkg. v. Salpetersäure auf die Azosäure, Bild. v. Mono-, Di- u. Trinitrosäuren je nach Stärke der Salpetersäure, der Temp. u. der Dauer der Einwirkg. u. zw. von wahrscheinl. drei isomeren Mononitrosäuren 1. einer schwerlöslichen (*A*) in geringer Menge, nicht genauer untersucht (Kaliumsalz), 2. einer leichtlöslichen (*B*) in grösserer Quantität. Eig. Zus. b. d.

Sach-Register.

A.

Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums: Studien über das Verhalten derselben, siehe Chrom.

Acetotetrahydrocinchoninsäure: Darst. Eig. Zus. Nichtverbindbarkeit mit Säuren oder Platinchlorid. Salze (Ammon, Kalium, Calcium, dieses letztere analysirt), H. Weidel. 62—65.

— Kryst. Best., A. Brezina. 63—64.

Adipinsäure (normale?), siehe Hydropyrocinchonsäure.

Äthylmethylmalonsäure (?): Bild. in geringen Mengen neben Hydropyrocinchonsäure (normaler Adipinsäure?) bei der Behandlung des mit dem öligen Nebenproducte verunreinigten Pyrocinchonsäureanhydrids mit Natriumamalgam. Darst. Eig. Zus., H. Weidel und R. Brix. 620.

β-Äthylpyridin: Bild. b. d. Zinkstaubdestillation des syrupösen, aus Cinchonin durch Oxydation mittelst Chromsäure, entstehenden Productes. Trennung von anderen mitgebildeten Basen (Pyridin, Chinolin), Eig. Zus. Platindoppelsalz, Krystallform des letzteren. Golddoppelsalz, Oxydation mit Kaliumpermanganat, Bild. v. Nicotinsäure. Wahrscheinl. Identität des β-Äthylpyridins mit β-Lutidin v. Williams, H. Weidel u. K. Hazura. 776—778, 780—785.

— salzsaure Platindoppelverbindg. Kryst. Best., A. Brezina. 782.

Ätznatron: Über die Einwirkung von schmelzendem, auf Orcin u. Gallussäure, L. Barth und J. Schreder. 645.

Alkohol: ungesättigter $C_5H_{10}O$: Bild. aus Guajol durch nascirenden Wasserstoff, J. Herzig. 122—123.

Alkohole: secundäre: Zur Kenntniss ihrer Amnibasen, Hans Jahn. 165.

Alloxantin, siehe Di- u. Tetramethylalloxantin.

Alloxantine: Über gemischte, Unsymetrisches Dimethylalloxantin aus Dimethyldialursäure und Alloxan, Darst. Eig. Zus. Constitution. Monomethylalloxantin aus Dialursäure und Monomethylalloxan, Darst. Eig. Zus., Rudolf Andreasch. 428—432.

Aluminium, Chrom, Eisen: Studien über das Verhalten der Acetate ders., siehe Chrom.

Aluminiumchlorid: Einwirkg. v. Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart desselben (vorläufige Mittheilung), Max Hönig u. Franz Berger. 668.

Amalinsäure: Bild. b. d. Einwirkg. von mehr als 2 At. Brom auf 1 Mol. Caffeïn bei Gegenwart v. Wasser im geschlossenen Rohre bei 100°. Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 88—90.

— Formel ders., Zus. Überführung in Dimethyldialursäure durch H_2S. Synthese ders. beim Vermischen von Dimethyldialursäure u. Dimethylalloxan (1 Mol.: 1 Mol.) Constitution. Erkennung ders. als Tetramethylalloxantin. Zersetzung durch kochendes Wasser, Bild. v. Dimethyloxamid neben Kohlensäure, Rich. Maly und Rud. Andreasch. 103—107.

— des Theobromins, s. Dimethylalloxantin.

Ameisensäure: Bild. b. d. Oxydation v. Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung. J. Habermann u. M. Hönig. 653—658, 661—662.

Amidoazobenzolsulfosäure: Aus leichtlöslicher Mononitrosäure (B.) durch Reduction, nicht identisch mit der aus Diazoverbindungen erhaltenen, J. V. Janovsky. 505.

Amidobenzol- (meta?) bisulfosäure, siehe Disulfanilsäure.

Amidobenzol, siehe Tri- u. Tetraamidobenzol u. Meta-(α)-Phenylendiamin.

α-Amidobenzolsulfosäure (meta): Bild. b. d. Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure auf Azobenzoldimetasulfosäure. Eig. (Identität mit der Limprichtschen Säure) Überführung in Resorcin durch schmelzendes Kali. Constitution, J. V. Janovsky. 244.

***p*-Amidobenzolsulfosäure,** siehe Sulfanilsäure.

Amidochlorhydroeugenol: Bild. b. d. Einwirkg. Zinn u. Salzsäure auf Mononitroeugenol. Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindg., P. Weselsky u. R. Benedikt. 389—391.

Amidoglutarsäure, siehe Glutaminsäure.

Aminbasen: secundärer Alkohole: Zur Kenntniss derselben. Isopropylamin aus Isopropyljodur u. alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° neben Propylen u. Polymeren (letztere als Hauptproducte der Reaction). Durch die Hoffmann'sche Senfölreaction fast gewiss dargethan, dass nur Monamin vorhanden. Aus letzterem Isopropylsenföl und das entsprechende Thiosinamin, Darst. Eig. Zus. neben Diisopropylsulfoharnstoff, Darst. Eig. Zus. Analoger Verlauf der Reaction und ausschliessliche Bildung v. Monamin aus secundärem Hexyljodür und alkohol. Ammoniak, neben Hexylen u. Polymeren. Ebenso Unmöglichkeit durch Einwirkg. von Hexyljodür auf secundäres Hexylamin, höher substituirte Amine zu erzeugen. Secundäres (Mono-) Octylamin, ebenfalls ausschliessliches Product der Einwirkg. v. secundärem Octyljodür auf alkohol. Ammoniak, Überführung in Octylsenföl u. weiters in Octylthiosinamin. Unmöglichkeit aus obigem Octylamin durch Digeriren mit Octyljodür oder Amyljodür höher substituirte Amine zu erhalten, sehr träge Einwirkg. von Methyljodür, schliesslich aber doch Bildg. von Trimethyloctylammoniumjodür, Theoretisches, Hans Jahn. 165 bis 175.

Ammon: ölsaures: Zerlegung beim Erwärmen seiner Lösung in Ammon, das entweicht und in ein zurückbleibendes saures Salz. Friedrich Reinitzer. 271.

— stearinsaures: Zerlegung beim Erwärmen der Lösung desselben in entweichendes Ammoniak u. rückbleibendes saures Salz, Friedrich Reinitzer. 271.

Ammoniak: Über die Producte der Einwirkung desselben auf Propionaldehyd (vorläufige Mittheilung), Alfred Waage. 693—695.

Amphibole: Über die chemische Zusammensetzung ders. frühere Ansichten. Eig. Zus. ermittelt bei: 1. Tremolith, 2. Strahlstein (*a.* Krystalle aus Nephrit, *b.* dichter Strahlstein, sog. Kawakawa-Nephrit, *c.* Asbest), 3. Arfvedsonit, 4. Thonerde-Hornblende, 5. Thonererde-Hornblende (Pargasit), 6. Glaucophan, Theoretisches, Fritz Berwerth. 273—307.

Amylalkohol: Bild. aus Guajol durch nascirenden Wasserstoff. J. Herzig. 122—123.

— käuflicher: Über das Vorkommen organischer Basen in demselben, Nachweis von Pyridin in einigen Sorten, während in anderen eine höher siedende, wahrscheinlich zweisäurige Base vorhanden war. Historisches über die Entstehung stickstoffhältiger Basen bei der Alkoholgährung, Erklärungsversuche dieser Entstehung. Ludwig Haitinger. 688—692

Anisol: Bild b. d. trockenen Destillation des anissauren Kalks, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 128—130.

Anissäure: Verhalten des Kalksalzes derselben bei der trockenen Destillation, Bild. v. Phenol, Anisol u. Anissäuremethyläther als flüchtige Producte, von Salicylsäure u. α-Oxyisophtalsäure (neben Kohlensäure u. schmierigen Producten), in Form ihrer Kalksalze, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 127—132.

Anissäuremethyläther: Bild. b. d. trockenen Destillation des anissauren Kalks. G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 129—130.

Apocaffeïn: Bild. b. d. Einwirkg. v. chlorsaurem Kalium u. Salzsäure auf Caffeïn neben Dimethylalloxan u. Methylamin. Darst. Eig. Zus. Zersetzung beim Kochen mit Wasser. Bild. v. Caffursäure u. Kohlensäure, Rich. Maly u. Rudolf Andreasch. 100—102.

Apotheobromin: Bild. b. d. Einwirkg. v. Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Theobromin neben Monomethylalloxan. Trennung v. letzterem, Eig. Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 108—109.

Arfvedsonit (Grönland): Eig. Zus. Formel, Fritz Berwerth. 288—293.

Asbest (aus Tirol): Eig. Zus. Formel, Fritz Berwerth. 287—288.

Aurin, oxydirtes (sog.): Nachweis, dass dasselbe nichts anderes ist als Aurinsulfat, Carl Zulkowsky. 479—484.

— siehe Tetrabromaurin.

Azobenzol: Über Sulfosäuren dess., Azobenzolmonosulfosäure, Überführung in Sulfanilsäure (*p*-Amidobenzolsulfosäure) Eig. Zus., Const. der ersteren, Chlorid b. d. Einwirkg. v. Phosphorpentachlorid auf d. Natronsalz. Eig. Zus. Azobenzoldisulfosäuren, Bild. b. d. Einwirkg. v. Azo-

benzol auf krystallisirte Pyroschwefelsäure bei einer Temp. v. 150° bis 160° drei Isomere, Trennung v. einander, Azobenzoldiparasulfosäure, Chlorid (Zus.), Salze (Kalium, Baryum), Überführung in Sulfanilsäure, daraus Constitution, Azobenzoldimetasulfosäure, Chlorid (Zus.), Salze (Kalium, Baryum), Überführung in α-Amidobenzolsulfosäure (meta) (identisch mit der Limpricht'schen) und dieser letzteren durch Schmelzen mit Kali in Resorcin (daraus Constitution), dritte Azobenzoldisulfosäure (wahrscheinl. beide SHO_3-Gruppen in einem Benzolkern). Eig. Salze (Silber, Baryum). Überführung in die sogenannte Disulfanilsäure (wahrscheinl.) daraus Constitution (?), Substitutionsproducte der Azobenzolmonosulfosäure. Mononitrosäure (neben einer zweiten noch nicht näher untersuchten), Darst. Eig. Salze (Baryum, Silber, Kalium). Azobenzolcyanid aus Monosulfosäure b. Schmelzen mit Cyankalium, daraus Azobenzolmonocarbonsäure, J. V. Janovsky. 237—248.

Azobenzolcarbonsäurenitril, siehe Azobenzolcyanid.

Azobenzolcyanid: Aus Azobenzolmonosulfosäure b. Schmelzen mit Kaliumcyanid, daraus Azobenzolmonocarbonsäure, J. V. Janovsky. 248.

Azobenzoldimetasulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. krystallisirter Pyroschwefelsäure auf Azobenzol, Trennung v. Isomeren, Eig. Zus., Chlorid (Zus.), Salze (Kalium. Baryum), Überführung in α-Amidobenzolsulfosäure (meta). Eig. d. letzteren (identisch mit d. Limpricht'schen) und Überführung durch schmelzendes Kali in Resorcin. Constitution der Azobenzoldimetasulfosäure, J. V. Janovsky. 239—245.

Azobenzoldiparasulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. krystallisirter Pyroschwefelsäure auf Azobenzol. Trennung v. gleichzeitig gebildeten Isomeren, Chlorid (Zus.), Salze (Kalium, Baryum), Überführung in Sulfanilsäure, Constitution, J. V. Janovsky. 238—243.

Azobenzoldisulfosäure (dritte Isomere, beide Sulfogruppen wahrscheinl. in einem Benzolkern) Darst. Eig. Salze (Silber, Baryum), Überführung in (wahrscheinl.) Disulfanilsäure, Constitution, J. V. Janovsky. 242, 245—247.

Azobenzolmonocarbonsäure : Aus Azobenzolcyanid b. Verseifen oder Kochen mit Salzsäure, J. V. Janovsky. 248.

Azobenzolmonosulfosäure: Eig. Zus. Const. Überführung in Sulfanilsäure, Chlorid der ersteren aus d. Natronsalze u. Phosphorpentachlorid. Darst. Eig. Zus. Mononitrosäure daraus, Darst. Eig. Salze (Baryum, Silber, Kalium). Schmelzen der Monosulfosäure mit Kaliumcyanid, Bild. d. entsprechenden Säurenitrils, daraus eine krystallisirende Azobenzolmonocarbonsäure, J. V. Janovsky. 237—238, 247—248.

Azobenzolparasulfosäure: Über die Nitroderivate derselben. Einwirkg. v. Salpetersäure auf die Azosäure, Bild. v. Mono-, Di- u. Trinitrosäuren je nach Stärke der Salpetersäure, der Temp. u. der Dauer der Einwirkg. u. zw. von wahrscheinl. drei isomeren Mononitrosäuren 1. einer schwerlöslichen (*A*) in geringer Menge, nicht genauer untersucht (Kaliumsalz), 2. einer leichtlöslichen (*B*) in grösserer Quantität. Eig. Zus. b. d.

Reduction eine Amidoazobenzolsulfosäure u. beim völligen Abbau Sulfanilsäure und ein Phenylendiamin liefernd, das letztere ein gut krystallisirtes Chlorhydrat gebend ist wahrscheinlich Meta-(α)-Phenylendiamin. Constitution dieser (*B*) Nitrosäure, Salze (Kalium, Natrium, Blei, Baryum), endlich 3. wahrscheinl. noch einer dritten, tiefgelbroth gefärbte Salze gebenden, nicht näher untersuchten Mononitrosäure. Weiters einer Dinitroazobenzolparasulfosäure, Darst. Eig. Salze (Kalium, Baryum, Blei, Silber), beim Abbau Sulfanilsäure u. ein Triamidobenzol unbekannter Constitution liefernd; dann einer Trinitroazobenzolsulfosäure, Darst. Eig. Zus. Salze (Baryum, Blei, Kalium, Natrium, Silber), beim Abbau wahrscheinl. Sulfanilsäure u. vielleicht ein Tetraamidobenzol liefernd, J. V. Janovsky. 504—509.

Azylin — Dipropyl-Anilin — Kryst. Best., A. Schrauf. 711—712.

Azyline: Eine homogene Reihe stickstoffhältiger Basen, über dieselben. Bild. beim Einleiten von Stickoxyd in alkoholische Lösungen tertiärer aromatischer Basen, Allgemeines über Eigenschaften, Reactionen und Constitution. Dimethyl-Anilin-Azylin, Darst. Eig. Zus. Structurformel, Picrat, Oxydation mittelst Kaliumpermanganat. Bild. v. Kohlensäure u. Oxalsäure. Diäthyl-Anilin-Azylin, Darst. Eig. Zus. Picrat. Dipropyl-Anilin-Azylin, Darst. Eig. Zus. Krystallform. Dibutyl-Anilin-Azylin, Darst. Eig. Zus. Diamyl-Anilin-Azylin. Darst. Eig. Zus., E. Lippmann u. F. Fleissner. 705—714.

B.

Baryum ölsaures: Zersetzlichkeit dess. b. Trocknen bei 100°, indem Ölsäure entweicht u. ein basisches Salz zurückbleibt, Friedrich Reinitzer. 271.

Basen, organische: Über das Vorkommen derselben im käuflichen Amylalkohol. Nachweiss, dass in manchen Sorten v. Amylalkohol Pyridin in geringen Mengen vorhanden sei, in anderen Sorten eine andere höher siedende wahrscheinlich zweisäurige Base. Historisches über die Entstehung stickstoffhältiger Basen bei der Alkoholgährung, Erklärungsversuche dieser Entstehung. Ludwig Haitinger. 688—692.

Bementit: identisch m. Danburit, s. diesen.

Benzoësäure: Über das Verhalten ders. in der Kalischmelze. Beschreibung der Reaktion, Trennung der gebildeten Producte. 1. Salicylsäure, Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure. 2. α-Oxyisophtalsäure. Eig. Zus. Einwirkg. v. Schwefelsäure, Einwirkg. von Brom, Unangreifbarkeit beim Verreiben mit trockenem Brom, in wässeriger Lösung dagegen. Bild. v. Tribromphenolbrom u. Tribromphenol, neben Spuren einer bromhältigen Säure. 3. *p*-Diphenylcarbonsäure Eig. Zus. Reaktionen Trennung durch ihr schwer lösliches Baryumsalz von 4. *m*-Diphenylcarbonsäure. Eig. Zus. Äthyläther, Salze (Baryum, Calcium, Kupfer, Silber, Ammon, Natrium), Eigenthümliches Verhalten des Natrium-

salzes in wässeriger Lösung gegen Äther, von dem es theilweise zerlegt wird. Reaktionen der *m*-Diphenylcarbonsäure, Überführung in Isophtalsäure b. d. Oxydationmittelst Kaliumdichromat u. Schwefelsäure 5. geringe Mengen nicht näher charakterisirbarer krystallinischer Substanzen. 6. Verschiedene amorphe Condensationsproducte. Eig. Zusammenstellung der in der Kalischmelze verlaufenden Reaktionen. L. Barth u. J. Schreder. 799—818.

Bernsteinsäure: Notiz über das Vorkommen derselb. in einem Rindenüberzuge auf Morus alba. Bestätigung der Vermuthung Gmelins, dass sie identisch mit Klaproth's Maulbeerholzsäure. Entstehung wahrscheinl. durch Spaltpilzgährung aus der Äpfelsäure der Maulbeerbäume, G. Goldschmiedt. 136—138.

Bibromcampher: Über zwei isomere aus Monobromcampher. Bestätigung der bisherigen Versuche mit Monobromcampher. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf letzteren (Unveränderlichkeit dess.). Einwirkg. v. Brom auf Monobromcampher, je nach der Menge des verwendeten Brom, Bild. v. α- od. β-Bibromcampher Darst. Eig. Zus. Kryst. Best. beider. Überführung des α-Bibromcamphers durch Erhitzen mit 1 Mol. Brom im geschlossenen Rohre auf 120°—125° in β-Bibromcampher. Reaktionen der beiden Isomeren (s. diese). Übersicht. J. Kachler u. F. V. Spitzer. 205—221.

— Über die Formen dess. Physikal. Merkmale der beiden isomeren α- u. β-Bibromcampher Kryst. Best. beider. V. R. v. Zepharovich. 231 bis 236.

α-Bibromcampher: Bild. b. d. Einwirkg. v. 2 Br auf Monobromcampher im geschlossenen Rohre bei 120°. Darst. Eig. Zus. Kryst. Best. Einwirkg. v. Brom im Überschusse. Bild. des isomeren β-Bibromcamphers. Einwirkg. v. alkoholischem Kali. Bildung v. Monobromcampher neben etwas Campher. Einwirkg. v. Natriumamalgam (2%) in verd. Alkohol u. Äther. Bild. v. Monobromcampher u. schliesslich Campher. Unveränderlichkeit gegen Phosphorpentachlorid. Einwirkg. Natrium u. Kohlensäure. Bild. v. Campherkohlensäure. Einwirkg. von Salpetersäure. Unwirksamkeit der gewöhnlichen Säure, dagegen Bild. eines stickstoff- u. bromhaltigen Öls b. d. Einwirkg. v. rauchender Säure. Vergleichung mit dem isomeren β-Bibromcampher, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 207—214, 220—221.

— Bromadditionsproduct dess. (wahrscheinl.) b. d. Behandlung von 1 Mol. α-Bibromcampher mit 1 Mol. Brom, neben β-Bibromcampher Schmp. Zersetzg. b. Erhitzen in Brom u. α-Bibromcampher. J. Kachler u. F. V. Spitzer. 210.

— Kryst. Best. v. Zepharovich. 211, 231—236.

β-Bibromcampher: Bild. b. d. Einwirkg. v. 3 Br. auf Monobromcampher im geschlossenen Rohre bei 120°—125° u. b. d. Einwirkg. eines Bromüberschusses auf α-Bibromcampher. Darst. Eig. Zus. Kryst. Best. Unveränderlichkeit gegen Phosphorpentachlorid. Einwirkg. v. Natrium u.

Kohlensäure, Bild. v. harzigen Produkten. Einwirkg. v. alkoholischem Kali, Bild. eines öligen Productes (Gemenge) Einwirkg. v. Natriumamalgam, Bild. einer Verbindg. $C_{10}H_{16}O_2$ (Oxycampher, verschieden v. den bisher beschriebenen u. wahrscheinl. auch unter den Producten der Einwirkg. v. alkohol. Kali enthalten). Einwirkg. v. Natriumamalgam auf ätherische Lösung des β-Bibromcamphers b. Gegenwart v. ätherischer Lösung v. Salzsäure, Rückbildung v. Campher. Einwirkg. v. Salpetersäure. Unwirksamkeit der gewöhnlichen Säure, dagegen Bild. v. Bibrommononitrocampher, b. Kochen mit rauchender Salpetersäure. Darst. Eig. Zus. des letztern. Vergleichung m. dem isomeren α-Bibromcampher, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 208—211, 214—221.

β-Bibromcampher: Kryst. Best. v. Zepharovich. 215, 231—236.

Bibrommononitrocampher: Bild. b. d. Einwirkg. v. rauchender Salpetersäure auf β-Bibromcampher, Darst. Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 218—219.

Bienenwachs: Zur Kenntniss desselben. Nachweis, dass in der untersuchten Sorte v. Wachs nur Cerotinsäure, nicht aber eine v. Schalfeef angeführte Säure mit höherem Kohlenstoffgehalte vorhanden war, E. Zatzek. 677—679.

Blutserum: Über das Basensäureverhältniss in demselben u. in andern thierischen Flüssigkeiten. Ein Beitrag zur Lehre von der Secretbildung. Recapitulation einschlägiger früherer Versuche. Experimenteller Nachweis, dass im Blute ein Überschuss von freien Säuren gegenüber den Basen vorhanden, d. h. dass das Blut eine saure Flüssigkeit ist; ferner dass nicht nur in den sog. sauren, sondern auch den sog. alkalischen Secreten ein Überschuss von Säuren gegenüber den Basen enthalten ist, dass es also nur saure und keine eigentlich alkalischen Secrete gibt. Erhärtet durch Titrirversuche mit Rindsblutserum, Menschenblutserum, Diffusat von Rindsblutserum, mit Pancreasaufguss, mit Rindsgalle und Diffusat von Rindsgalle. Methode. Quantitativer Unterschied je nach der Art der verwendeten Pigments (Lacmus, Phenolphtaleïn) Schlussbemerkungen, Richard Maly. 309—324.

Brenzkatechin: Über einige Nitroproducte aus der Reihe desselben. Bild. v. zwei isomeren Mononitrobrenzkatechinen, einem flüchtigen u. einem nicht flüchtigen b. d. Einwirkg. von rauchender Salpetersäure auf in Äther gelöstes Brenzkatechin. Darst. Eig. Zus. Stellungsfrage. Nitroeugenol Bild. b. d. Einwirkg. v. rauchender Salpetersäure auf in Äther gelöstes Eugenol. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Ortsbestimmung. Überführung in Amidochlorhydroeugenol durch Behandeln mit Zinn u. Salzsäure. Eig. Zus. Salzsäureverbindung. Nitroacetyleugenol Bild. b. d. Behandlung v. Nitroengenol mit Essigsäureanhydrid u. essigsaurem Natron. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Nitrovanillinsäure, Bild. b. d. Behandlung v. Acetylnitroeugenol mit Kaliumpermanganat. Darst. Eig. Zus. Stellungsfrage, Isomerie mit d. Nitrovanillinsäure v. Tiemann. Mononitropyrogallol Bild. b. d. Nitrirung v. Pyrogallol. Identität mit

dem früher v. Barth beschriebenen, P. Weselsky u. R. Benedikt. 386—393.

Brenzkatechin: Bild. geringer Mengen, b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf Orcin, L. Barth u. J. Schreder. 647—648.

— Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf dasselbe, das sehr schwierig angegriffen u. dann z. Th. verbrannt wird, L. Barth u. J. Schreder. 650.

— Wahrscheinl. Bild. b. d. trockenen Destillation der Fraxinus-Gerbsäure, Wilh. Gintl u. Friedr. Reinitzer, 756.

— Bild. aus Guajakon- u. Guajakharzsäure b. d. Einwirkg. v. Salzsäure in Eisessig auf dieselben (neben Chlormethyl u. anderen Producten), J. Herzig. 822—823.

Brom: Über die Dampfdichte desselben. Darst. v. reinem Brom (Siedep.). Methoden, Controlversuche mit Äther. Ausführung v. fünf Versuchsreihen zwischen Temp. v. 102°6 u. 227°94. Resultat, dass die Dampfdichte erst bei letzterer Temp., also mehr als 160° über dem Siedep. d. Brom mit der theoretischen übereinstimmt. Vergleiche in dieser Beziehung mit Chlor u. Jod. Theoretisches, Hans Jahn. 176—194.

— Über eine Methode zur directen Bestimmung desselben neben Chlor u. Jod u. neben Jod allein. Gegründet auf das verschiedene Verhalten d. Chloride, Bromide, Jodide gegen Superoxyde b. Gegenwart v. Essigsäure verschiedener Concentration, G. Vortmann. 510—530.

Brom-Acetyl-Fraxinus-Gerbsäure, siehe Tribrom-Acetyl-Fraxinus-Gerbsäure.

Bromanil: Bild. b. d. Einwirkg v. überschüssigem Brom auf in Eisessig gelöstes Diisobutylhydrochinon neben Dibromdiisobutylhydrochinon, Stanislaus Schubert. 684.

Bromaurin, siehe Tetrabromaurin.

Bromcaffeïn: Bild. aus Caffeïn, Brom u. Wasser im geschlossenen Rohre bei 100°. Ausbeute variirend je nach der Menge des angewend. Brom. Darst. Eig. Zus. Unveränderlichkeit dess. gegen Silberoxyd u. Wasser, Regenerirung v. Caffeïn beim Kochen desselben mit Zinkstaub u. Wasser, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 86—91.

Bromdichromazin (?): Bild. b. d. Einwirkg. v. Brom u. Wasser auf salzsaures Diamidoguajakol, J. Herzig. 831.

Bromdiisobutylhydrochinon, siehe Dibromdiisobutylhydrochinon.

Bromphenanthrolin: (Wahrscheinl. Gemisch v. Di- u. Triderivat), siehe Phenanthrolin.

Brompyrocressol, siehe α u. β Tribrompyrocressol.

Butyrolacton: Darst. durch Destillation der rohen γ-Oxybuttersäure. Eig. Zus. leichte Überführbarkeit durch Wasser in γ-Oxybuttersäure, Josef Frühling. 702—704.

C.

Caffeïn u. Theobromin: Studien über dieselb. III. Abhandlung, Einwirkg. v. Brom u. Wasser auf Caffeïn, Bild. eines orangerothen Additionsproductes (Caffeïndibromid) bei gewöhnl. Temp. Bei höherer Temp. dagegen im geschlossenen Rohre je nach der Brommenge (2, 3, 4, 6 At. Brom) Bild. v. Bromcaffeïn, Kohlensäure, Amalinsäure, Colestróphan, Methylamin neben geringen Mengen einer krystallisirten nicht näher bestimmten Substanz. Eig. Zus. Reactionen des Bromcaffeïns, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 85—91.

— Studien über dieselben IV. Abhandlung. Einwirkg. v. Salzsäure u. chlorsaurem Kalium auf Caffeïn. Bild. v. Apocaffeïn u. Dimethylalloxan und aus letzterem durch Zusatz v. Kaliumhydrosulfit einer krystallisirten Doppelverbindg. beider, des [Dimethylalloxankaliumhydrosulfis, Darst. Eig. Zus. Dimethylalloxan krystallisirtes einfach gewässertes u. wasserfreies, Darst. Eig. Zus. beider Verbindungen. Apocaffeïn, Trennung v. Dimethylalloxan, Darst. Eig. Zus. Zersetzung des Apocaffeïns beim Kochen mit Wasser, Bild. v. Caffursäure neben Kohlensäure. Amalinsäure, Eig. Zus. Formel, Überführung durch H_2S in Dimethyldialursäure, Synthese der Amalinsäure aus Dimethyldialursäure u. Dimethylalloxan, wornach sie Tetramethylalloxantin ist. Zersetzung der Amalinsäure beim Kochen mit Wasser, Bild. v. Dimethyloxamid u. Kohlensäure. Einwirkg. v. Chlor auf Theobromin, Bild. v. Monomethyl-Parabansäure. Einwirkg. v. Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Theobromin, Bild. v. Monomethylalloxan u. Apotheobromin. Eig. Monomethylalloxan-Kaliumhydrosulfit Darst. Eig. Zus. Amalinsäure des Theobromins = Dimethylalloxantin. Bild. b. d. Einwirkg. v. Schwefelwasserstoff auf das Reactionsproduct von Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Theobromin. Darst. Eig. Zus, Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 92—110.

Caffeïndibromid: Darst. aus Caffeïn u. Brom bei gewöhnl. Temp. (in Chloroform- oder wässeriger Lösung) Eig. Zus., Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 85—86.

Caffursäure: Bild. neben Kohlensäure b. Kochen v. Apocaffeïn mit Wasser durch einige Stunden. Zus., Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 102.

Campher, siehe Monobrom — α- u. β-Bibromcampher.

Campherkohlensäure; Bild. b. d. Einwirkg. v. Natrium u. Kohlensäure auf α-Bibromcampher in Toluol-Lösung, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 212—213.

Carboxytartronsäure: Bild. in geringer Menge b. d. Einwirkg. v. salpetriger Säure auf Guajakol. Nichtbildung b. d. Einwirkg. v. salpetriger Säure auf Dinitroguajakol, J. Herzig. 826, 832—834.

Cerit: Gehalt dess. an Ce-La-Di-Oxyden, Bohuslav Brauner. 4—5.

Ceritmetalle: Beitrag zur Kenntniss ders. Darst. d. Materials. Gehalt d. Cerits an Ce-La-Di-Oxyd, Kritik der bisherigen Trennungsmethoden Certetrafluorid. Darst. Eig. Zus. Doppelsalz dess. m. Fluor-Kalium, Darst. Eig. Zus. Didymsuperoxyd Darst. Eig. Zus. Reaktionen. Lanthan, Atomgewicht dess. Spectrum d. Ceritmetalle, fremde Linien in demselben. Theoretisches. Schlussbemerkungen: Gegenwärtige Gestalt des periodischen Systems und seine Bedeutung. Anhang: Versuch zum Nachweise der Hexavalenz des Schwefels, Chlorplatinat des Vanadiums, Bohuslav Brauner. 1—60.

— Beitrag zur Chemie derselben. *a)* Historisches, Andeutungen eines vierten Ceritmetalls. *b)* Ältere Versuche zum Nachweis eines vierten Ceritmetalls. (Diβ). *c)* Neuere Versuche. Atomgewichtsbestimmung des Didyms nach Entfernung des Diβ. Erklärung des früher gefundenen (höhern) Atomgewichtes, durch Anwesenheit einer vielleicht neuen Erde (Diγ), Bohuslav Brauner. 486—503.

Cerotinsäure: Nachweis, dass in einer Sorte zur Untersuchung benützten gelben Bienenwachses mittelst der Methode der fractionirten Bleifällung keine Säure mit höherem Kohlenstoffgehalte als die Cerotinsäure gefunden werden honnte, E. Zatzek. 677—679.

Certetrafluorid: Darst. Eig. Zus. Verhalten b. Erhitzen. Doppelsalz dess. mit Fluorkalium, Darst. Eig. Zus., Bohuslav Brauner. 5—10.

***o*-Chinanisol:** Darst. aus o-Nitro- u. Amidoanisol, Glycerin u. Schwefelsäure. Eig. Zus. salzs. Platindoppelverbindung, Zd. H. Skraup. 544—545.

***p*-Chinanisol:** Darst. aus *p*-Oxychinolin, Kali u. Jodmethyl. Eig. Zus. salzs. Platindoppelverbindg., Zd. H. Skraup. 557—558.

Chinolin: Bild b. d. Zinkstaubdestillation des syrupösen, aus Cinchonin durch Oxydation mittelst Chromsäure, entstehenden Productes. Trennung v. anderen mitgebildeten Basen (Pyridin, β-Äthylpyridin). Eig. Zus. Platindoppelverbindung. Oxydation mit Kaliumpermanganat. Bild. v. Chinolinsäure, H. Weidel u. K. Hazura. 785—786.

— siehe Nitrooxychinolin.

Chinolinreihe: Synthetische Versuche in denselben, Darst. v. *m*-Tolu-Chinolin aus *m*-Toluidin, *m*-Nitrotoluol, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig. Zus. Platindoppelsalz, salzsaures, schwefelsaures, picrinsaures Salz, Jodmethylverbindg. Stellungsfrage, Zusammenstellung d. Siedp. u. spec. Gew. der drei bekannten isomeren Toluchinoline, Zd. H. Skraup. 381—385.

— Synthetische Versuche in derselben. Historisches. Darstellung der Oxychinoline aus den entsprechenden Nitro- u. Amidophenolen, Glycerin u. Schwefelsäure. *o*-Oxychinolin, Darst. Eig. Zus. Salze (Sulfat, Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Picrinsäureverbindg.) Acetylderivat u. Platindoppelverbindg. des Chlorhydrats dess. Kupferverbindg., Nitroproduct, Bromverbindg. *o*-Chinanisol, Darst. aus *o*-Nitranisol u. *o*-Amidoanisol, Glycerin u. Schwefelsäure Eig. Zus. salzs. Platindoppelverbindg. Hydroorthooxychinolin. *p*-Oxychinolin. Darst. Eig. Zus.

Salze (Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Sulfate(?), Picrinsäureverbindg.). Kupferverbindg. (Acetat ders.), Nitroproduct, Bromproduct u. Bromhydrat desselben, Acetylproduct u. Platindoppelverbindg. des Chlorhydrats dess. Benzoyläther. *p*-Chinanisol Darst. aus *p*-Oxychinolin, Kali u. Jodmethyl, Eig. Zus. salzs. Platindoppelverbindg. *p*-Oxyhydrochinolin (Hydroparaoxychinolin), respect. Salzsäureverbindg. ders. Eig. Zus. *m*-Oxychinolin Darst. Eig. Zus. Salze (Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Picrinsäureverbindg.), Kupferverbindg. u. Acetat ders. Nitroproduct, Bromproduct u. Bromhydrat dess. *m*-Oxyhydrochinolin (Hydrometaoxychinolin), Chlorhydrat dess. Darst. Eig. Benzoësäureäther des *m*-Oxychinolins. Schlussbemerkungen, Constitution der Oxychinoline. Zd. H. Skraup. 531—569.

Chinolinsäure: Bild. b. d. Oxydation des Phenantrolins neben Dipyridyldicarbonsäure Eig. Zus. Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 587—590.

— Bild. b. d. Oxydation des Chinolins, welches aus dem syrupösen Producte, das b. d. Oxydation des Cinchonins mittelst Chromsäure erhalten wird, b. d. Zinkstaubdestillation entsteht. Eig. H. Weidel u. K. Hazura. 786.

Chinon: Bild. b. d. Einwirkg. v. Braunstein u. Schwefelsäure auf Fraxinus-Gerbsäure, Wilh. Gintl u. Friedr. Reinitzer. 756.

Chlor: Über eine Methode zur directen Bestimmung desselben neben Brom u. Jod. Gegründet auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide u. Jodide. Gegen Superoxyde (MnO_2, PbO_2) bei Gegenwart v. Essigsäure verschiedener Concentration, G. Vortmann. 510—530.

Chloranil: Bild. b. d. Einwirkg. v. überschüssigem Chlor auf Diisobutylhydrochinon neben Tetrachlordiisobutylhydrochinon, Stanislaus Schubert. 683.

Chlordiisobutylhydrochinon, siehe Di- u. Tetra-Chlordiisobutylhydrochinon.

Chlormethyl, siehe Methylchlorid.

Chloroform: Über die Einwirkung dess. auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. (Vorläufige Mittheilung), Max Hönig u. Franz Berger. 668.

Chloroform, Jodoform u. Naphtol: Über den Nachweis derselben in thierischen Flüssigkeiten u. Organen (siehe auch Jodoform), Sigmund Lustgarten. 715—722

Chrom, Eisen u. Aluminium: Studien über das Verhalten d. Acetate ders. Chromsulfat od. -Chloridlösung mit Natriumacetat gekocht, scheidet keinen Niederschlag aus u. wird dann nicht mehr gefüllt durch Alkalien, Ammoniak, Schwefelammonium, Alkalicarbonate, Natriumphosphat, Ätzbaryt, Baryumcarbonat. Nach längerem Stehen z. Th. Verwandlung der Lösung in eine Gallerte. Solche Chromlösung ertheilt dieselbe Passivität gegen die obigen Fällungsmittel auch einer Lösung v. Eisen- od. Aluminiumacetat, woraus folgt, dass die Trennungsmethode die auf Ausfällung v. Eisen u. Aluminium in Form basischer Acetate

beruht, bei Gegenwart v. Chromoxydsalzen nicht anwendbar ist. I. Chromacetate, Darst. Schwierigkeiten derselb. grüne u. violette Modification, gleiches Verhalten der Lösungen derselb. gegen Reagentien wie der mit Natriumacetat gekochten Chromsalzlösungen unorganischer Säuren, daraus der Schluss, dass das oben beschriebene Verhalten durch das Chromacetat allein, nicht durch ein Doppelsalz bedingt ist. II. Ferriacetat. Darst. Schwierigkeiten, die Lösung dess. am Wasserbade eingedampft, gibt einen in Wasser vollkommen löslichen Rückstand. (Abwesenheit v. Metahydrat, das erst bei langem Erhitzen auf 100° gebildet wird). III. Aluminiumacetat. Darst. Die Lösung gibt bei Eindampfen einen unlöslichen Rückstand. Beim längeren Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers tritt keine Fällung ein. IV. Beeinflussung der Eigenschaften des Eisen- u. Aluminiumacetats durch Chromacetat. *a)* Passivität des Eisenacetats gegen Natriumacetat in der Siedhitze bei Gegenwart v. Chromacetat. *b)* Passivität des Eisenacetats gegen Ammoniak bei Gegenwart v. Chromacetat. Einfluss der Concentration. Einfluss des Kochens. B. Reinitzer. 249—265.

Cincholepidin: Bild. beim Erhitzen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Zinkstaub. Darst. Eig. Zus. Platindoppelverbindg. des salzsauren Cincholepidins, Darst. Eig. Zus. Golddoppelverbindg. dess. Darst. Eig. Zus. Oxydation mittelst Chromsäure. Bild. v. Cinchoninsäure, identisch mit der aus Cinchonin, H. Weidel. 75—82.

— Platindoppelverbindg. des salzsauren. Kryst. Best., A. Brezina. 77.

Cinchomeronsäure: Darst. aus Pirydintricarbonsäure durch Erhitzen mit Eisessig u. Essigsäureanhydrid, H. Weidel u. R. Brix. 604.

Cinchonin: Über dasselbe. Reindarstellung des neben Cinchoninsäure bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entstehenden syrupösen Productes· Einwirkg. v. Salpetersäure auf dasselbe, Bild. v. Nitrooxychinolin. Darst. Eig. Zus. salzs. Platindoppelverbindg. dess. Krystallform letzterer. Destillation des syrupösen Productes über Zinkstaub, Bild. v. öligen Basen, Trennung derselben durch fractionirte Destillation u. Krystallisation der Platindoppelverbindungen. 1. Pyridin. Eig. Zus. u. Krystallform der Platindoppelverbindg. Vergleich der letzteren mit der von Pyridin, aus animalischem Theer stammend, erzeugten. Identität beider. 2. β-Äthylpyridin, Eig. Zus. Platindoppelverbindg. Krystallform der letzteren. Golddoppelverbindg. Oxydation der Base mittelst übermangansauren Kalis. Bild. v. Nicotinsäure. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Krystallograf. Vergleich mit dem aus gewöhnl. Nicotinsäure. Identität beider. Wahrscheinliche Identität des β-Äthylpyridins mit William's β-Lutidin. 3. Chinolin. Eig. Zus. Platindoppelverbindg. Oxydation. Bild. von Chinolinsäure. Mengenverhältnisse der drei Basen. Bild. von Spuren anderer nicht näher zu charakterisirenden Basen. Theoretisches, H. Weidel u. K. Hazura. 770 bis 788.

Cinchoninsäure: Bild. b. d. Oxydation v. Cincholepidin m. Chromsäure. Identität mit der aus Cinchonin darstellbaren, bewiesen durch die kryst. Best. der Platindoppelverbindungen der Salzsäureverbindg. Darst. Eig. Zus. der letzteren, H. Weidel. 80—82.

— Platindoppelverbindg. der salzsauren, dargestellt aus der durch Oxydation des Cincholepidins, sowie aus der durch Oxydation des Cinchonins gewonnenen Säure. Kryst. Best., A. Brezina. 80—81.

Cinchonsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Natriumamalgam auf cinchomeronsaures Natrium. Eig. Baryumsalz. Formel d. Säure daraus, die in Übereinstimmung ist mit der Zusammensetzung früher analysirter Salze. Umwandlung b. Erhitzen für sich unter Abspaltung v. Kohlensäure u. Wasser in Pyrocinchonsäureanhydrid. Constitution, H. Weidel u. R. Brix. 604—608, 619.

Cinchon- u. Pyrocinchonsäure: Zur Kenntniss derselben. Darst. der Cinchomeronsäure aus Pyridintricarbonsäure durch Erhitzen mit Eisessig u. Essigsäureanhydrid. Bild. d. Cinchonsäure b. d. Reduction des Cinchomerons. Natrons mittelst Natriumamalgams. Eig. Cinchonsäure. (Baryumsalz). Formel derselben auch in Übereinstimmung mit früheren Analysen anderer Salze. Umwandlung beim Erhitzen für sich. Bild. v. Pyrocinchonsäureanhydrid neben geringen Mengen eines öligen Produkts unter Abspaltung von Wasser u. Kohlensäure. Eig. Kryst. Best. Pyrocinchonsäure, Calciumsalz ders. dargest. aus d. Anhydrid durch Kochen dess. m. Calciumcarbonat. Eig. Zus. Einwirkg. v. Ammoniak auf das Pyrocinchonsäureanhydrid, Bild. v. Pyrocinchonimid, Darst. Eig. Zus. Kryst. Best., Einwirkg. v. Natriumamalgam auf die wässrige Lösung des pyrocinchonsauren Natriums, Bild. v. Hydropyrocinchonsäure. Darst. Eig. Zus. Kryst. Best. Salze. (Calcium, Ammonium, saures). Kryst. Best. des letzteren. Vergleich der Hydropyrocinchonsäure mit den isomeren Säuren (Adipinsäuren) mögliche Identität mit der normalen Adipinsäure. Constitution der Cinchon- u. Pyrocinchonsäure. Theoretisches. Einwirkg. v. überschüssigem Brom auf Pyrocinchonsäureanhydrid bei 100° im Rohre, vornehml. Bild. v. Dibromessigsäure. Bild. geringer Mengen einer mit Hydropyrocinchonsäure isomeren Säure (wahrscheinl. Äthylmethylmalonsäure), bei der Behandl. des mit dem öligen Nebenproducte verunreinigten Pyrocinchonsäureanhydrids mit Natriumamalgam Eig. Zus., H. Weidel u. R. Brix. 603—621.

Colestrophan: Bild. b. d. Einwirkg. von mehr als 2 At. Brom auf 1 Mol, Caffeïn bei Gegenwart von Wasser im geschlossenen Rohre bei 100°. Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 89.

— Über ein Reductionsproduct desselben, den Dimethylglyoxylharnstoff, Rudolf Andreasch. 436—441.

Coniferin: Nachweis dess. als eines vermuthlichen Bestandtheiles verholzter Gewebe, Max Singer. 402—405.

Corallin: Über die Bestandtheile dess. Einwirkg. v. Brom auf Aurin in Eisessig, Bild. v. zwei Producten u. zw. (wahrscheinlich) eines Brom-

hydrates des Tetrabromaurins u. einer zweiten krystallisirten bromhältigen Substanz, an deren Bildung sich auch die Essigsäure betheiligt. Darst. Reinigung, Eig. Zus. beider. Abspaltung v. Bromwasserstoff aus der erstern Verbindung b. Erhitzen, desgleichen Abspalt. v. HBr unter gleichzeitiger Wasseraufnahme, beim Kochen derselb. m. Wasser od. Alkohol. Bild. einer Kaliumverbindg. des Tetrabromaurins b. Suspendiren des Bromhydrats in Alkohol u. Zufügen v. Ätzkali. Eig. Einwirkg. v. Brom auf Methylaurin in Eisessig, Bild. v. gewässertem Tetrabrommethylaurin-Bromhydrat. Eig. Zus. Umwandlung des letztern b. d. Behandlung mit heissem Wasser in Tetrabrommethylaurin Eig. Zus. Bild. einer Kaliumverbindg. beim Behandeln dess. mit Alkohol u. Ätzkali. Eig. Einwirkg v. schmelzendem Kali auf Methylaurin, Bildg. v. Paraoxybenzoësäure (neben harzigen u. phenolartigen Körpern). Einwirkg. v. Wasser im geschlossenen Rohre b. 250°. Bild. v. Dioxybenzophenon neben einer phenolartigen Substanz (Kresol?). Corallinphtaleïn, Einwirkg. v. schmelzendem Ätzkali. Bild. v. etwas Paraoxybenzoësäure neben viel harzartiger Substanz, Abwesenheit v. phenolartigen Körpern in der Schmelze. Untersuchung über die Natur des sog. oxydirten Aurins, Nachweis das dasselbe nichts ist als Aurinsulfat. Darst. d. Methylaurinsulfats, Eig. Zus., Carl Zulkowsky. 465—485.

Corallinphtaleïn: Einwirkg. v. Wasser im geschlossenen Rohre bei 250°. Bild. einer braunen harzigen Masse, Einwirkg. v. schmelzendem Ätzkali, Bild. v. etwas Paraoxybenzoësäure neben viel Harz, Abwesenheit v. phenolartigen Körpern in der Schmelze, Carl Zulkowsky. 477 bis 479.

Cyamidoamalinsäure: Über dieselbe. Darst. aus Amalinsäure u. Cyanamid. Eig. Zus. Zersetzung durch Alkalien, Bild. v. Methylamin u. Oxalsäure. Bestätigung v. Mulder's Angaben über Eig. u. Zus. d. Isoharnsäure, Rudolf Andreasch. 433—435.

Cystin u. Tyrosin: Über das optische Drehungsvermögen derselben (s. Tyrosin), Julius Mauthner. 343—347.

D.

Danburit: Chemische Untersuchung dess. vom Scopi in Graubündten. Übereinstimmung der Zusammensetzung dess. mit der des Danburit von anderen Fundorten. Structurformel, E. Ludwig. 819—821.

Diäthyl-Anilin-Azylin: Darst. Eig. Zus Picrat, E. Lippmann u. F. Fleissner. 710.

Dialursäure, siehe Dimethyldialursäure.

Diamidoguajakol, salzsaures: Schwierigkeit der Reindarstellung. Zinnchlorür-Doppelverbindung. Einwirkg. v. Eisenchlorid auf die salzsaure Diamidoverbindung. Bild. v. (wahrscheinl.) Diimidoguajakol, das nicht rein darzustellen ist. Einwirkg. v. Brom u. Wasser, Bild. v. (wahrscheinl.) Bromdichromazin u. Hexabromaceton, J. Herzig. 827—831.

Diamyl-Anilin-Azylin Darst. Eig. Zus., E. Lippmann und F. Fleissner. 713—714.

Diastase: Untersuchung der Embryonen von ungekeimtem Roggen speciell auf ihren Gehalt an derselben. Nachweis, dass in diesen Embryonen keine Diastase enthalten ist, K. Nachbaur. 673—676.

Dibromcampher, siehe Bibromcampher.

Dibromdiisobutylhydrochinon: Bild. b. d. Einwirkg. v. überschüssigem Brom auf in Eisessig gelöstes Diisobutylhydrochinon neben Bromanil, Trennung v. letzterem. Darst. Eig. Zus., Stanislaus Schubert. 683—685.

Dibrommononitrocampher, siehe Bibrommononitrocampher.

Dibutyl-Anilin-Azylin: Darst. Eig. Zus., E. Lippmann und F. Fleissner. 713.

Dichlordiisobutylhydrochonin: Bild. b. d. Einwirkung v. trockenem Chlorgase, auf eine Lösung v. Diisobutylhydrochinon in Eisessig. Darst. Eig. Zus. Stanislaus Schubert. 682.

Di-diphenyl (?): Vielleicht Bild. in geringer Menge b. d. Destillation der Diphenylcarbonsäuren. Schmelzp., L. Barth u. J. Schreder. 815.

Didym: Atomgewichtsbestimmung, Bohuslav Brauner. 13—14.

— Atomgewichtsbestimmung dess. Anwesenheit v. wahrscheinl. zwei neuen Erden i. d. Didymoxyden, Diβ und Diγ, Bohuslav Brauner. 498—502.

Didymsuperoxyd (Pentoxyd): Darst. Eig. Zus. des Hydrats u. des wasserfreien Pentoxyds. Verhalten des letzteren gegen Säuren u. gegen Ammonsalze, Versuch z. Darstellung d. Salze, dess. Bohuslav Brauner. 10—26.

γ-Dihydrodipyridyl (?), siehe Dipyridin.

Diimidoguajakol (?): Bild. beim. Schütteln v. salzs. Diamidoguajakol-Zinnchlorür mit Luft, u. b. d. Einwirkg. von Eisenchlorid auf salzsaures Diamidoguajakol. Eig., J. Herzig. 828, 830.

Diisubotylhydrochinon: Über dasselbe und einige seiner Derivate. Darst. des Diisobutylhydrochinons durch Erhitzen v. Hydrochinon, Ätzkali u. isobutylschwefelsaurem Kalium im geschlossenen Rohre auf 150°. Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf. (Im Rückstande bleibt neben Hydrochinon etwas Monoäther, der nicht rein dargesstelt werden konnte.) Eig. Zus. Chlorderivate: 1. Dichlordiisobutylhydrochinon, Darst. Eig. Zus. 2. Tetrachlordiisobutylhydrochinon, Darst. Eig. Zus. Bromderivat, Dibromdiisobutylhydrochinon, Darst. Eig. Zus., Nitroderivate, Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Diisobutylhydrochinon in Eisessiglösung. Bild. von nicht zu trennendem Gemenge v. Di- u. Trinitrodiisobutylhydrochinon, Einwirkg. v. rauchender Salpetersäure u. Schwefelsäure auf das Gemisch, Bild. v. Tetranitrodiisobutylhydrochinon, Darst. Eig. Zus., Stanislaus Schubert. 680—687.

Diisopropylsulfoharnstoff: Neben Isopropylsenföl aus Isopropylamin mittelst der Hofmann'schen Reaction, Darst. Eig. Zus.. Hans Jahn. 168—169.

Dimethylalloxan, krystallisirtes, einfach gewässertes: Bild. b. d. Einwirkg. v. chlorsaurem Kalium u. Salzsäure auf Caffeïn neben Apocaëffeïn. Darst. Eig. Zus. Trennung v. Apocaffeïn, Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 93—94 u. 96—99.

— wasserfreies: Darst. Eig. Zus., Rich. Maly und Rud. Andreasch. 99—100.

— **-Kaliumhydrosulfit:** Darst. Eig. Zus., Rich. Maly und Rud. Andreasch. 94—96.

Dimethylalloxantin (Amalinsäure des Theobromins): Bild. b. d. Einwirkg. v. Schwefelwasserstoff auf das Reactionsproduct v. Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin, Darst. Eig. Zus., Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 109—110.

— siehe Alloxantine, gemischte.

Dimethyl-Anilin-Azylin: Darst. Eig. Zus. Structurformel, Picrat, Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, Bild. v. Kohlensäure und Oxalsäure, E. Lippmann u. F. Fleissner. 708—709.

Dimethyldialursäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Schwefelwasserstoff auf Amalinsäure, Rückbildung von Amalinsäure daraus durch Oxydation u. durch Vermischen mit Dimethylalloxan (1 Mol. : 1 Mol.). Constitutionsformel, Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 104—106.

Dimethyldipyridyljodid: Bild. b. d. Einwirkg. v. Jodmethyl auf γ-Dipyridyl. Darst. Eig. Zus. Krystallform, Unmöglichkeit, aus dem Jodid die freie Base unzersetzt abzuscheiden, H. Weidel u. M. Russo. 863—864.

Dimethylglyoxylharnstoff: Bild. aus Colestrophan u. nasc. Wasserstoff. Eig. Zus., Rückverwandlung in Colestrophan durch Oxydationsmittel. Einwirkg. v. Barythydrat auf den Dimethylglyoxylharnstoff, Bild. von Methylamin, Kohlensäure, Oxalsäure, Glycolsäure, Dimethylharnstoff, Rudolf Andreasch. 436—441.

Dimetylharnstoff: Bild. aus Dimethylglyoxylharnstoff b. d. Einwirkg. von Barythydrat auf letzteren, Rudolf Andreasch. 439—440.

Dimethylisonicotinjodid: Bild. b. d. Einwirkg. v. Jodmethyl auf Isonicotin. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Überführung (in wässeriger Lösung) durch Silberoxyd in eine leicht zersetzliche Ammoniumbase, H. Weidel u. M. Russo. 872—873.

Dimethyloxamid: Bild. dess. neben Kohlensäure, bei der Zersetzung von Amalinsäure durch kochendes Wasser, Zus., Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 106—107.

Dimethylprotokatechusäuremethyläther: Bild. b. d. Destillation von α-saurem Hemipinsäuremethyläther mit Kalk, Rudolf Wegscheider. 372.

Dinirtoazobenzolparasulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure (1·45 Vol. Gew.) auf die Azosäure. Eig. Zus. Salze (Kalium, Baryum, Blei, Silber), beim völligen Abbau neben Sulfanilsäure ein Triamidobenzol unbekannter Constitution liefernd, J. V. Janovsky. 507 bis 508.

Dinitrodiisobutylhydrochinon: Bild. b. d. Einwirkg. v. gewöhnlicher Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Diisobutylhydrochinon (neben Trinitroderivat), Stanislaus Schubert. 685—686.

Dinitroguajacol: Bild. b. d. Einwirkg. v. salpetriger Säure auf Guajaconsäure, J. Herzig. 822.

— Bild. b. d. Einwirkg. v. salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung v. Guajakol. Eig. Zus. Reduction mittelst Zinn u. Salzsäure. Zinnchlorürverbindung d. salzsauren Diamidoguajakols, Eig. Zus. Constitutionsformel des Dinitroguajakols, J. Herzig. 825—829, 831—832.

Dioxybenzophenon: Bild. b. d. Einwirkg. v. Wasser im geschlossenen Rohre bei 250° auf Methylaurin, Carl Zulkowsky. 476—477.

Diphenyl: Bild. b. Erhitzen v. *p*- u. *m*-Diphenylcarbonsäure mit Ätzkalk. L. Barth u. J. Schreder. 808, 813—814.

***m*-Diphenylcarbonsäure:** Bild. aus Benzoësäure in der Kalischmelze, Trennung v. den übrigen Reactionsproducten, speciell v. der isomeren Parasäure durch die Löslichkeit ihres Baryumsalzes, Eig. Zus. Äthyläther, Salze (Baryum, Calcium, Kupfer, Silber, Ammon, Natrium), Verhalten des Natriumsalzes in wässeriger Lösung gegen Äther, v. dem es theilweise zerlegt wird. Reactionen, Bild. v. Diphenyl b. Erhitzen mit Ätzkalk, Bild. v. Isophtalsäure b. d. Oxydation mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, L. Barth u. J. Schreder. 806—814.

***p*-Diphenylcarbonsäure:** Bild. aus Benzoësäure in der Kalischmelze. Trennung v. d. übrigen Reactionsproducten, speciell v. d. isomeren Metasäure durch das schwerlösliche Baryumsalz, Eig. Zus. Reactionen, Bild. v. Diphenyl b. Erhitzen mit Ätzkalk, Verhalten des Natriumsalzes gegen Äther, durch den dasselbe theilweise zerlegt wird, L. Barth u. J. Schreder. 806—808, 813.

Diphenylenoxyd: Bild. b. d. trockener Destillation des salicylsauren Kalks, in Spuren auch bei der des para- u. metaoxybenzoësauren Kalks. G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 132—135.

Dipropyl-Anilin-Azylin: Darst. Eig. Zus., E. Lippmann u. F. Fleissner. 711—713.

— Kryst. Best, A. Schrauf. 711—712.

Dipyridin (*γ*-Dihydrodipyridyl?): Nachweis desselben in dem der Luft ausgesetzten Reactionsproducte v. Natrium auf Pyridin. Trennung v. den andern bei dieser Reaction entstehenden Körpern. Eig. Zus. Platindoppelverbindung. Zweifelhafter Zusammenhang des Dipyridins mit *γ*-Dipyridyl, da es bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat nur geringe Mengen v. Isonicotinsäure liefert u. b. d. Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure kein Isonicotin erzeugt, sondern unverändert bleibt, Ausbeute an Dipyridin, H. Weidel u. M. Russo. 879—882, 884.

Dipyridyl: Über Derivate dess. Darst. des Phenanthrolins aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des salzsauren *m*-Diamidobenzols, *m*-Dinitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, Reinigung, Eig. Zus. Hydrat dess., wahrscheinl. Formel, Salze (basisches u. neutrales Chlorhydrat, Platin-

doppelverbindung, Nitrat, Picrinsäuresalz, Sulfat, Tartrat), Jodmethylverbindung, Darst. Zus. Eig. ders. Einwirkg. v. Brom auf Phenanthrolin 1. in conc. alkohol. Lösung, Bild. v. Bromadditionsproduct vielleicht neben oder mit Bromwasserstoffadditionsproduct. Eig. Zus. Zersetzung dess. mit Ammoniak in Phenanthrolinhydrat. 2. in wässeriger Lösung, Bild. v. Phenanthrolindibromid, Zersetzung ders. durch Alkohol, vielleicht (?) Bild. einer Doppelverbindung v. Phenanthrolindibromid mit Phenanthrolinbromhydrat in rothen Krystallen. Eig. Zus., Umwandlung dies. Doppelverbindung durch Ammoniak in Phenanthrolinhydrat, durch Wasser in Phenanthrolindibromid. Zersetzung der rothen Krystalle bei fortgesetztem Kochen m. Alkohol, schliessl. Bild. eines Phenanthrolinbromhydrats (Eig. Zus.) neben geringen Mengen eines andern krystallisirten Körpers. Bromphenanthrolin, Bild. aus Phenanthrolin, überschüssigem Brom u. Wasser im geschlossenen Rohre b. 130°. Reinigung Eig. Zus. (wahrscheinl. Gemisch v. Di- u. Triderivat). Einwirkg. von nascirendem Wasserstoff auf Phenanthrolin, Bild. v. ölartigen Hydroproducten (Tetra-Octohydrophenanthrolin?), Oxydation d. Phenanthrolins, Bild. v. Chinolinsäure, Eig. Zus. u. Dipyridyldicarbonsäure, Eig. Zus., Kryst. Best. Salze (Kalium, Calcium, Baryum, Kupfer, Silber), Salzsäureverbindung, Platindoppelsalz der letzteren. Dipyridylmonocarbonsäure durch Erhitzen aus der vorigen Säure entstanden. Eig. Zus. Salze (Calcium, Silber). Dipyridyl, gewonnen b. d. Destillation v. dipyridyldicarbonsaurem Calcium mit Ätzkalk, Eig. Picrinsäureverbindung u. salzsaure Platindoppelverbindung. Analyse beider. Constitution des Dipyridyls u. Phenanthrolins. Theoretisches, Zd. K. Skraup u. G. Vortmann. 570—602.

— Darst. aus dipyridyldicarbonsaurem Calcium beim Erhitzen desselben mit Ätzkalk. Eig. Picrinsäureverbindung, salzsaure Platindoppelverbindung, Analyse beider. Constitution. Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 599—602.

γ-Dipyridyl: Bild. b. d. Einwirkg. von Natrium auf Pyridin, Trennung von andern Producten in Form des unlöslichen salzsauren Quecksilberdoppelsalzes u. von der mit herausfallenden Isonicotindoppelverbindung, nach dem Zerlegen u. Abscheiden der freien Basen, durch Wasser Eig. Zus. Hydrat. Salzsaures γ-Dipyridyl. Eig. Zus. Krystallform, salzsaures γ-Dipyridyl-Quecksilberchlorid. Eig. Zus. Krystallform. Platindoppelverbindung. Eig. Zus. Salpeters. γ-Dipyridyl. Eig. Zus. Krystallform. Schwefels. γ-Dipyridyl. Eig. Zus. Einwirkg. v. Jodmethyl, Bild. v. Dimethyldipyridyljodid. Oxydation, mittelst Kaliumpermanganat. Bild. v. Isonicotinsäure. Theoretisches. Einwirkg. v. Wasserstoff (aus Zinn u. Salzsäure), Bild. v. Isonicotin. Ausbeute an γ-Dipyridyl, H. Weidel u. M. Russo. 850—867, 884.

Dipyridyldicarbonsäure: Bild. b. d. Oxydation des Phenanthrolins mit Kaliumpermanganat, neben Chinolinsäure. Eig. Zus. Kryst. Best. Salze (Kalium, neutral u. sauer, Calcium neutral, Baryum neutral, Kupfer

neutral, Silber, neutral u. sauer), Salzsäureverbindung, Platindoppelsalz der letzteren. Zersetzung d. Dipyridyldicarbonsäure beim Erhitzen für sich, Bild. v. Dipyridylmonocarbonsäure, Zersetzung des Calciumsalzes der Dipyridyldicarbonsäure b. Erhitzen dess. mit überschüssigem Ätzkalk, Bild. v. Dipyridyl. Constitution, Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 890—602.

Dipyridyldicarbonsäure: Kryst. Best., V. v. Lang. 591.

Dipyridylmonocarbonsäure: Darst. aus der Dicarbonsäure durch Erhitzen der letzteren auf circa 190°. Eig. Zus. Salze (Calcium, Silber), Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 597—599.

Disulfanilsäure (?): Wahrscheinl. Amidobenzolmetadisulfosäure (aus der dritten isomeren Azobenzoldisulfosäure beim Abbau erhalten), daraus Benzolmetadisulfosäure, J. V. Janovsky. 246.

Disulfocinchoninsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Tetrahydrocinchoninsäure. Darst. Eig. Baryumsalz. Einwirkg. v. schmelzendem Kali. Bild. d. corresp. Oxysäure, H. Weidel. 74—75.

Dopplerit von Aussee: Über denselben. Zusammensetzung, Vergleich mit älteren Analysen, Aschenbestimmung, Analyse der Asche. Verhalten des Dopplerits gegen Kalilauge. Nachweis, dass die organische Substanz des Dopplerits (Humussäuren) als Calciumsalze im Minerale vorhanden sind. Darst. u. Analyse der freien Humussäure u. eines dem natürlichen Dopplerit sehr ähnlichen Calciumsalzes derselben. Formeln. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Dopplerit. Bild. v. geringen Mengen von Protokatechusäure neben harzigen und dunkelgefärbten Producten mit hohem Kohlenstoffgehalte. (Protokatechusäurebildung auch beim Schmelzen v. Ulmin aus Rohrzucker mit Kali beobachtet.) W. Demel. 763—769.

E.

Eisen, Aluminium, Chrom: Studien über das Verhalten der Acetate ders., siehe Chrom.

Electromagnet: Über die Einwirkg. dess. auf verschiedene Mineralien u. seine Anwendung behufs mechanischer Trennung ders., C. Dölter. 139—163.

Electromagneten: Über die Anwendung ders. zur mechanischen Scheidung von Mineralien (Entgegnung, siehe 139), L. Pebal. 222—223.

Erythoglucinsäure (?): Bild. b. d. Oxydation v. Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung, J. Habermann u. M. Hönig. 653—662.

Essigsäure, siehe Monochloressigsäure.

Eugenol, siehe Mononitroeugenol, Amidochlorhydroeugenol u. Nitroacetyleugenol.

F.

Fett, vegetabilisches: Analyse eines, Abstammung aus einer Anacardiacee Reinigung, Verseifung, Trennung der Säuren durch die Baryumsalze. Es wurden nur Stearinsäure u. Ölsäure, neben Spuren nicht zu charakterisirender flüchtiger Fettsäuren gefunden, welche letztere den eigenthüml. Geruch des Fettes bedingen. Tristearin überwiegend gegen Triolein. Das Fett erweist sich der Sheabutter ähnlich, Unterschiede von letzterer: Abstammung, Schmelzpunkt, Mengenverhältniss der beiden Säuren. Verhalten des stearinsauren u. ölsauren Baryums u. Ammons. Friedrich Reinitzer. 266—271.

Flüssigkeiten, thierische: Über das Basensäureverhältniss in denselben u. im Blutserum (siehe Blutserum), Richard Maly. 309.

Fraxinus excelsior L.: Über die Bestandtheile der Blätter ders. Darst. der Fraxinus-Gerbsäure, Trennung v. Äpfelsäure, Inosit, Mannit, Gummi, Kieselsäure etc. (siehe auch Gintl, Sitzber. d. Acad. d. Wiss. in Wien, LVII u. LIX), durch fractionirte Bleifällungen etc. Trennung von einer geringen Menge schwarzbrauner, in Wasser leicht löslicher Substanz durch absoluten Alkohol, in welchem die Gerbsäure leicht löslich ist. Trennung von Spuren in Wasser unlöslicher Substanz (Anhydrid?) durch behandeln mit Wasser. Eig. Zus. der Fraxinusgerbsäure, Anhydridbildung bei 100°. Einwirkg. v. verdünnten Säuren u. Barythydrat auf dieselbe, Abwesenheit von Zucker in dem Reactionsproducte, im letzteren Falle wahrscheinl. Bild. v. Protokatechusäure. Einwirkg. von Essigsäureanhydrid, Bild. eines (Tetra) Acetylproductes, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Benzoësäureanhydrid, Bild. einer (Tetra) Benzoylgerbsäure, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Brom auf eine Lösung v. Acetylgerbsäure in Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Bild. eines Tibromproductes, Darst. Eig. Zus. des letzteren. Einwirkg. von Salpetersäure auf das Acetylproduct. Bild. einer Nitroacetylgerbsäure, Darst. Eig. Einwirkg. v. Braunstein und Schwefelsäure auf Fraxinusgerbsäure, Bild. von Chinon. Trockene Destillation der Gerbsäure, Bild. von geringen Mengen eines öligen Destillates, das wahrscheinlich Brenzkatechin enthält. Eig. u. Zus. des in absolutem Alkohol unlöslichen braunschwarzen Körpers, der neben der Fraxinusgerbsäure erhalten wird. Bild. einer braunen, harzigen, katechuähnlichen Substanz beim wiederholten Eindampfen neutraler und schwach alkalischer Gerbsäurelösungen am Wasserbade. Eig. Zus. dess. Benzoylproduct dess. Darst. Eig. Zus. Ätherisches Öl aus den frischen Fraxinusblättern durch Destillation mit Wasser in sehr geringen Mengen gewonnen. Eig. Trennung durch fractionirte Destillation in einen niedriger siedenden, nicht näher zu charakterisirenden und in einen höher siedenden (175°) Antheil v. d. Formel des Terpins. Eig. Zus. Wilh. Gintl u. Friedr. Reinitzer. 745—762.

Fraxinus-Gerbsäure: Darst. Eig. Zus. Anhydridbildung bei 100°. Einwirkg. v. verdünnten Säuren u. Barythydrat, Abwesenheit v. Zucker in den Reactionsproducten, in letzterem Falle wahrscheinl. Bild. v. Protokatechusäure. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid, Bild. eines Tetraacetylproductes Eig. Zus. Einwirkg. v. Benzoësäureanhydrid, Bild. v. Tetrabenzoësäureanhydrid, Bild. v. Tetrabenzoylgerbsäure Eig. Zus., Einwirkg. v. Brom auf Acetylgerbsäure, Bild. eines Tribromproductes Eig. Zus. Einwirkg. v. Salpetersäure, Bild. einer Nitroacetylgerbsäure. Eig. Einwirkg. v. Braunstein u. Schwefelsäure auf Fraxinusgerbsäure. Bild. v. Chinon, trockene Destillation d. Gerbsäure, Bild. v. geringen Mengen öligen Destillates, d. wahrscheinl. Brenzkatechin enthält, Wilh. Gintl u. Friedr. Reinitzer. 745—756.

Fruchtzucker: Oxydation dess. mittelst Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung. Bild. v. Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure u. vielleicht v. Erythroglucinsäure u. Glycerinsäure, J. Habermann u. M. Hönig. 653—665.

G.

Galle: Nachweis, dass frische Ochsengalle, sowie das Diffusat von Rindsgalle einen Überschuss von Säuren gegenüber den Basen enthalten, Richard Maly. 321—322.

Gallussäure: Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf dieselbe. Bild. v. etwas Pyrogallussäure, geringen Mengen v. Phloroglucin u. Spuren v. Hexaoxydiphenyl, während die Hauptmenge der Gallussäure verbrannt wird. L. Barth u. J. Schreder. 649—650.

Gerbsäure aus Fraxinus excelsior, siehe Fraxinus-Gerbsäure.

Gewebe verholzte, siehe Holzsubstanz.

Glaucophan: (v. Zermatt), Eig. Zus. Formel, Fritz Berwerth. 304—307.

Gluconsäure: Bild. b. d. Oxydation v. Traubenzucker in Ätzkalihältiger Lösung durch Kupferoxydhydrat, J. Habermann u. M. Hönig. 663.

Glutaminsäure u. Pyrrol: Vorläufige Mittheilung über dieselben. Bild. v. Pyroglutaminsäure beim Erhitzen v. Glutaminsäure auf 180—190° neben Kohlensäure, Bild. v. Pyrrol bei stärkerem Erhitzen, ebenso b. d. trockenen Destillation v. pyroglutaminsaurem Calcium. Salze d. Pyroglutaminsäure (Silber, Ammonium). Theoretisches. Ludwig Haitinger. 228—229.

Glycerinsäure (?): Bild. b. d. Oxydation v. Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung, J. Habermann u. M. Hönig. 653—662.

Glycocholsäure: Abscheidung aus den Rindsgallen. Gehalt ders. an dieser Säure u. an Taurocholsäure. Verhalten. Löslichkeit d. Glycocholsäure in Wasser, wässrigem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform u. in einer wässrigen Taurocholsäurelösung. Verhalten in der Hitze, Wasserabgabe, Bild. v. Glycocholonsäure. Menge des abgegebenen

Wassers nicht in Mol. ausdrückbar. Theilweise Überführung d. Glycocholsäure durch Kochen ihrer wässerigen Lösung in Paraglycocholsäure. Eig. Acidität der Glycocholsäure durch Titrirversuche mit NaHO ermittelt, Friedrich Emich. 325—342.

Glycocholonsäure: Bild. b. Erhitzen der Glycocholsäure für sich. unter Wasserabgabe, Menge des abgegebenen Wassers nicht in Mol. ausdrückbar, Friedrich Emich. 340—341.

Glycolsäure: Bild. aus Dimethylglyoxylharnstoff b. d. Einwirkg. v. Barythydrat auf letzteren, Rudolf Andreasch. 439, 441.

— Bild. b. d. Oxydation v. Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung, J. Habermann u. M. Hönig. 653—659, 661—662.

— Oxydation derselben zu Kohlensäure bei längerer Einwirkg. v. Kupferoxydhydrat in der Siedehitze, J. Habermann u. M. Hönig. 663 bis 664.

Guajacylsäure: Muttersubstanz des Guajol's (?), J. Herzig. 124—125.

Guajakharzsäure u. Guajakonsäure: Über dieselben (vorläufige Mittheilung, siehe auch Guajakonsäure), J. Herzig. 822—824.

Guajakol: Präformirt in der Guajakonsäure, J. Herzig. 125.

— Bild. b. d. Destillation von α-saurem Hemipinsäuremethyläther mit Kalk, Rudolf Wegscheider. 372.

— Leichte Zersetzbarkeit desselben durch mässig concentrirte Salzsäure in Chlormethyl u. Brenzkatechin, J. Herzig. 824.

— Präformirt in der Guajakonsäure u. Guajakharzsäure, J. Herzig. 822 bis 823.

— Über die Einwirkg. v. salpetriger Säure auf dasselbe. Ausführung der Reaction durch Einleiten v. salpetriger Säure auf in Eis gekühlte ätherische Lösung v. Guajakol bis zur beginnenden CO_2 Entwicklung. Schütteln mit kaltem Wasser. Aus dem rückbleibenden Äther wird Dinitroguajakol erhalten. Reinigung, Eig. Zus. Reduction durch Zinn u. Salzsäure. Bild. d. Zinnchlorürverbindg. des salzsauren Diamidoguajakols. Darst. Eig. Zus. Schwierigkeit, d. salzsaure Diamidoguajakol für sich darzustellen, leichte Oxydation desselben unter Rothfärbung zu (wahrscheinl.) Diimidoguajakol. Einwirkg. v. Brom u. Wasser auf salzsaures Diamidoguajakol, Bild. v. Hexabromaceton u. wahrscheinl. Bromdibromazin, wie bei der analogen Reaction aus Triamidophenol. Zur Constitutionsformel des Dinitroguajakols. Die wässrige Ausschüttelung des ursprünglichen Reactionsproductes enthält etwas Carboxytartronsäure, nachgewiesen durch Überführung in das unlösliche, saure Natriumsalz. Erklärung warum sich nur geringe Mengen dieser Säure bilden, indem die Hauptmenge des Guajakols sofort in Dinitroguajakol verwandelt wird, auf welches salpetrige Säure nicht mehr einwirkt, J. Herzig. 825—834.

— siehe Dinitroguajakol.

Guajakon: Muttersubstanz des Guajol's (?), enthält eine sehr leicht oxydirbare Gruppe, ausser dem Guajacol präformirt, J. Herzig. 125.

Guajakonsäure u. Guajakharzsäure: Über dieselbe (vorläufige Mittheilung). Nachweis, dass in der Guajakonsäure ein Guajakolrest präformirt sei, indem durch Behandlung derselben m. salpetriger Säure, Dinitroguajakol entsteht (Nichtbildung v. Carboxytartronsäure bei dieser Reaction). Beobachtung, dass die Zersetzung der Guajakonsäure auch durch ein Gemisch v. Eisesssig u. gewöhnlicher Salzsäure bei 130°—140° vor sich geht. Guajakharzsäure. Nachweis, dass diese b. d. Behandlung mit Salzsäure in Eisessig ebenfalls Chlormethyl u. Brenzkatechin liefert neben einem neuen krystallisirten Körper. Leichte Zersetzbarkeit des Guajakols durch mässig concentrirte Salzsäure in Chlormethyl und Brenzkatechin. Einwirkg. v. Essigsäure-Anhydrid auf Guajakon- u. Guajakharzsäure, Bild. v. Acetylproducten. Bemerkungen über andere mit beiden Säuren noch auszuführende Reactionen, J. Herzig. 822—824.

Guajol: Über die Constitution dess. Darst. Reinigung, Trennungen von einem zweiten nicht näher zu charakterisirenden in sehr geringer Menge beigemischten Körper, Natriumbisulfitverbindung, Oxydation zu Tiglinsäure u. dadurch als Tiglinaldehyd charakterisirt. Reduction des Guajols durch Eisen u. Essigsäure. Bild. v. Valeraldehyd, Amylalkohol u. dem ungesättigten Alkohol $C_5H_{10}O$, weiters aus letzterem durch Behandeln m. Brom u. Kochen des Productes mit Wasser, Gewinnung des Pentenylglycerins; Muttersubstanz des Guajols, Guajacylsäure, Guajakonsäure (?), in letzterer sicher auch Guajakol präformirt, J. Herzig. 118—125.

Gummi: Nachweis einer Art dess. (Holzgummi) als eines constanten Bestandtheiles verholzter Gewebe, Max Singer. 406—407.

H.

Harnsäure: Synthese derselben b. Erhitzen v. Glycocoll u. Harnstoff auf 200—230°. Reinigung, Eig. Zus., Johann Horbaczewski. 796—797.

Harnstoff: Über die Nachweisung desselben mittelst Oxalsäure. Ausziehen des Alkoholextracts mit wenig Amylalkohol u. Fällen dieser Lösung durch eine kalt gesättigte Lösung v. Oxalsäure in Amylalkohol, eventuell Erwärmen des krystall. Niederschlags in der Eprouvette mit der darüberstehenden Flkt. bis zur Lösung. Beim Erkalten Ausscheidung grösserer Krystalle. Statt einer amylalkoholischen Lösung von Oxalsäure, kann auch eine ätherische verwendet werden, Ernst Brücke. 195—196.

— siehe Dimethylglyoxylharnstoff.

— Dimethylharnstoff.

Hemipinsäure: Schmp. Darst. v. zwei isomeren sauren Äthern ders. (α u. β) Eig. Zus. Krystallform beider. α-Methylnatriumhemipinat.

Constitution d. Hemipinsre u. Opiansäure. Zersetzung d. Hemipinsäure mit Jodwasserstoff, Bild. v. Methylnorhemipinsäure, Protokatechusäure u. vielleicht Isovanillinsäure. Bild. b. d. Dest. des α-sauren Hemipinsäuremethyläthers m. Kalk u. beim Erhitzen desselben Äthers mit rauchender Salzsäure (s. auch Methylnorhemipinsäure), Rudolf Wegscheider. 351 (Anmerkg.) 359—367, 372—380.

Hemipinsäureäthyläther, saurer: Bild. Eig. Zus., Rudolf Wegscheider. 369—370.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 369.

Hemipinsäureanhydrid: Schmelzp. Löslichkeitsverhältnisse, Rudolph Wegscheider. 351 (Anmerkg.) u. 372.

Hemipinsäuremethyläther, saure: (α u. β) Darst. Eig. Zus., Rudolph Wegscheider. 359—366.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 362, 366.

α-Hemipinsäuremethyläther, saurer: Darst. Eig. Zus., Krystallform, Constitution Verh. b. Erhitzen für sich. Bild. v. Hemipinsäureanhydrid neben Methylalkohol od. neben Äthylen und Wasser, Dest. m. Kalk. Bild. v. Dimethylprotokatechusäuremethyläther, Methylnorhemipinsäure, Isovanillinsäure vielleicht neben Gnajacol, Hemipinsäure u. Protokatechusäure. Zersetz. m. rauchender Salzsäure Bild. v. Isovanillinsäure, Methylnorhemipinsäure, Protokatechusäure u. Hemipinsäure, Rudolph Wegscheider. 359—365, 367—379.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 362.

β-Hemipinsäuremethyläther, saurer: Darst. Eig. Zus., Krystallform, Constitution Verh. b. Erhitzen für sich. Bild. v. Hemipinsäureanhydrid, Rudolph Wegscheider. 365—367, 371.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 365—366.

α-β-γ-Heptanitropyrocressoloxyd: Darst. aus den isomeren Pyrocressoloxyden durch Salpeterschwefelsäure. Eig. Zus. H. Schwarz. 736 bis 738.

Hexabromaceton: Bild. b. d. Einwirkung v. Brom u. Wasser auf salzsaures Diamidoguajakol, J. Herzig. 830—831.

Hexaoxydiphenyl: Bildung v. Spuren dess. b. d. Einwirkg. schmelzendem Ätznatron auf Gallussäure, L. Barth u. J. Schreder. 650.

Hexylamin, siehe Monohexylamin (secundäres).

Hexylen u. Polymere: Bild. b. d. Einwirkg. von secundärem Hexyljodür auf alkohol. Ammoniak neben Monamin, Hans Jahn. 170—171.

Hexylen: Bild. b. d. Einwirkg. v. secundären Hexyljodür auf Monohexylamin neben Jodhydrat des letzteren, Hans Jahn. 171—172.

Holzgummi, siehe Gummi.

Holzstoffreagentien: Empfindlichkeit derselben, Max Singer. 408—409.

Holzsubstanz u. verholzte Gewebe: Beiträge zur näheren Kenntniss ders. Historisches. Reagentien auf Holzsubstanz. Nachweis des Vanillins als eines constanten Bestandtheiles verholzter Gewebe. Ansichten über Lignin. Nachweis des Coniferins als eines vermuthlichen Bestand-

theiles verholzter Gewebe. Extractionsfähigkeit des Coniferins aus den verholzten Geweben durch Wasser. Nachweis einer Gummiart (Holzgummi v. Th. Thomson) u. eines weiteren nicht näher bestimmbaren mit Salzsäure gelb werdenden Körpers, als constanter Bestandtheile verholzter Gewebe. Empfindlichkeit der Holzstoffreagentien. Zusammenstellung der Ergebnisse. Wahrscheinlichkeit, dass das Lignin ein Gemenge, Max Singer. 395—410.

Hornblende, siehe Thonerde-Hornblende.

Humussäuren, siehe Dopplerit.

Hydratbildung: Von Salzen. Beiträge zur Kenntniss ders. Einleitung. Historisches. Methoden der Untersuchung. Resultate erhalten bei kohlensaurem Natron. Schlussfolgerungen, Hermann Hammerl. 419—427.

Hydrochinon: Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf dasselbe. Bild. eines Condensationsproductes neben einer bisher nicht näher definirbaren sehr luftempfindlichen Substanz, L. Barth u. J. Schreder. 650.

— siehe Diisobutylhydrochinon.

Hydrometaoxychinolin, siehe *m*-Oxyhydrochinolin.

Hydroorthooxychinolin, siehe *o*-Oxyhydrochinolin.

Hydroparaoxychinolin, siehe *p*-Oxyhydrochinolin.

Hydrophenanthrolin, siehe Phenanthrolin.

Hydropyrocinchonsäure (normale Adipinsäure?) Bild. b. d. Einwirkg. v. Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf Pyrocinchonsäureanhydrid. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Salze. (Calcium, Ammonium, saures), Krystallform des letzteren. Vergleich der Hydropyrocinchonsäure mit den Isomeren (Adipinsäuren), Möglichkeit der Idensität mit normaler Adipinsäure, H. Weidel u. R. Brix. 612—620.

— Kryst. Best. A. Brezina. 612.

Hydropyrocinchonsaures Ammon, saures: (normal Adipinsaures Ammon?) Kryst. Best., A. Brezina. 615.

I.

Invertzucker: Oxydation dess. mittelst Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung. Bild. v. Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure u. vielleicht v. Erythroglucinsäure u. Glycerinsäure, J. Habermann u. M. Hönig. 653—665.

Isobutyraldehyd: Vorläufige Mittheilung über einige neue Derivate dess. Einwirkg. v. Zinkchlorid, Zinntetrachlorid u. Schwefelsäure auf Isobutyraldehyd. Bei Anwendung kleiner Mengen Bild. v. Polymeren, bei Anwendung grösserer Mengen Bild. v. neuen Producten, verschieden von denjenigen, die durch Natriumacetat entstehen. Einwirkg. v. Phosphortrichlorid in geringen Mengen, Bild. einer trimolecularen polymeren Modification; in grösseren Mengen, Bildung v. zwei verschiedenen (einem öligen u. einem krystallisirten) chlor- u. phosphor-

hältigen Körpern, aber nicht v. Condensationsproducten. Einwirkg. v. verdünnter Kalilauge, Bild. v. Condensationsproducten (hauptsächlich $C_8H_{14}O$), Isobuttersäure Isobutylalkohol u. v. Säuren u. Alkoholen mit doppeltem Kohlenstoffgehalte: $C_8H_{16}O_3$ u. $C_8H_{16}O_2$, letzterer in zwei isomeren krystallisirten Modificationen, v. denen die eine ein Diacetat u. mit Schwefelsäure zwei isomere Producte $C_8H_{16}O$ liefert, Wilhelm Fossek. 622—624.

Isoharnsäure: Bestätigung der Angaben Mulder's über Eig. u. Zus. derselben, Rudolph Andreasch. 435.

Isonicotin: Bild. b. d. Einwirkg. v. nascirendem Wasserstoff (aus Zinn- u. Salzsäure) auf γ-Dipyridyl. Darst. Eig. Zus. Salzsaures Isonicotin-, Platin- u. Quecksilberchlorid. Krystallform d. letzteren. Einwirkg. v. Jodmethyl auf Isonicotin Bild. v. Dimethylisonicotinjodid. Oxydation d. Isonicotins mittelst Kaliumpermanganat, Bild. v. Isonicotinsäure. Möglichkeit, dass geringe Mengen v. Isonicotin im natürlichen Nicotin enthalten sind, da die aus letzterem erhaltene Nicotinsäure Spuren v. Isonicotinsäure beigemengt enthält. Nachweis, dass das Isonicotin schon in dem der feuchten Luft ausgesetzten Reactionsproducte v. Natrium auf Pyridin enthalten ist. Trennung desselben von den andern dabei entstehenden Substanzen. H. Weidel und M. Russo. 867 bis 875, 879.

— Pysiologische Wirkungen dess. E. Brücke. 875—879.

Isonicotinsäure: Bild. b. d. Oxydation des γ-Dipyridyls. Eig. Zus. Platindoppelverbindg. Krystallform der letzteren. Bild. auch b. d. Oxydation des Isonicotins mittelst Kaliumpermanganat, in sehr geringen Mengen bei der Oxydation des natürlichen Nicotins neben Nicotinsäure u. ebenfalls in geringen Mengen bei der Oxydation des Dipyridins, H. Weidel u. M. Russo. 864—866, 873—874, 882.

Isophtalsäure: Bild. b. d. Oxydation der *m*-Diphenylcarbonsäure mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, L. Barth u. J. Schreder. 814.

Isopropylamin, siehe Monoisopropylamin.

Isopropylsenföl: Aus Monoisopropylamin mittelst der Hofmann'schen Reaction (neben Diisopropylsulfoharnstoff), Darst. Eig. Umwandlung in das betr. Thiosinamin durch Behandl. mit starkem Ammoniak, Hans Jahn. 168.

Isopropylthiosinamin: Aus Isopropylsenföl u. Ammoniak. Darst. Eig. Zus. Hans Jahn. 168.

Isovanillin: Über dass. Bild. b. d. Einwirkg. verdünnter Salzsäure auf Opiansäure bei 160—170° neben etwas Protokatechualdehyd, der in grösserer Menge bei Anwendung v. mehr Salzsäure u. höherer Temp. entsteht. (Eig. Zus. des letzteren). Eig. Zus. Krystallform, Constitution des Isovanillins. Bild. von geringen Mengen v. Isovanillin auch b. Erhitzen v. Methylnoropiansäure auf 170—185°, Rudolph Wegscheider. 789—795.

— Kryst. Best. V. v. Lang. 793.

Isovanillinsäure: Bild. b. d. Dest. v. α-saurem Hemipinsäuremethyläther mit Kalk u. b. der Einwirkg. v. rauchender Salzsäure auf denselben Äther, ferner b. d. Zersetzung der Hemipinsäure mit Jodwasserstoff, Rudolph Wegscheider. 372—375, 380.

J.

Jod: Über eine Methode zur directen Bestimmung desselben neben Chlor u. Brom u. neben Brom allein, gegründet auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide, Jodide, gegen Superoxyde bei Gegenwart v. Essigsäure verschiedener Concentration, G. Vortmann. 510—530.

Jodoform, Naphtol u. Chloroform: Über den Nachweis derselben in thierischen Flüssigkeiten u. Organen. 1. Jodoform in Harn und Blut (nach absichtlichem Zusatze kleiner Mengen) gewonnen durch Destillation mit Wasserdämpfen, im Blute, nach d. Verdünnen u. Zusatz von Kalilauge. Schütteln des Destillats mit Äther, Lösen des, nach dem Verdampfen des Äthers bleibenden Rückstandes in Alkohol. Cautelen. Nachweis durch Erwärmen von geringen Mengen Phenolalkali mit ein paar Tropfen alkohol. Jodoformlösung in einer Eprouvette, bis am Boden derselben ein rother Beschlag entsteht, der sich in Alkohol mit carminrother Farbe löst. Grund der Reaction, Bildung v. rosalsäureähnlichen Substanzen, Empfindlichkeit, Ersetzbarkeit des Phenols zum Gelingen der Reaction durch Resorcin, nicht aber durch die Isomeren Brenzkatechin u. Hydrochinon u. andere aromat. Substanzen. Bemerkung, dass im Harne resp. im Blute von durch Jodoform vergifteten Menschen resp. Hunden Jodoform nicht gefunden werden konnte. 2. Naphtol. Gewinnung aus Harn nach Zusatz geringer Mengen, oder aus Harn v. mit Naphtol äusserlich behandelten Menschen, durch Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther, Entfärbung des Ätherrückstandes, nachdem er in Alkohol aufgenommen, durch Thierkohle. (Destillirt man den angesäuerten Harn mit Wasserdämpfen, so hat man Naphtol im Destillate u. im Rückstande). Nachweis durch Lösen einer Spur Naphtol in Kalilauge, Zusatz von Chloroform und Erwärmen, wobei eine prächtig berlinerblaue Färbung eintritt. Grund der Reaction, Empfinplichkeit. 3. Chloroform, Nachweis durch die vorige Reaction, Sigmund Lustgarten. 715—722.

K.

Kohlensäure: Bild. b. d. Oxydation von Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker u. Fruchtzucker durch Kupferoxydhydrat in neutraler u. alkalischer Lösung, J. Habermann u. M. Hönig. 653—657, 661 bis 662.

— Bild. b. d. Oxydation der Glycolsäure durch Kupferoxydhydrat, J. Habermann u. M. Hönig. 663—664.

Kohlensäuredämpfe, gesättigte u. gesättigte Wasserdämpfe: Über die Beziehung zwischen der Spannung u. Temperatur derselben, A. Jarolimek. 835—837.

Kresol (?): Bild. b. d. Einwirkg. von Wasser im geschlossenen Rohre bei 250° auf Methylaurin, Karl Zulkowsky. 476—477.

Krystallform von: Acetotetrahydrocinchoninsäure 63—64, β-Äthylpyridinsalzs. Platindoppelverbindg. 782 (A. Brezina), α-Bibromcampher 211, β-Bibromcampher 215, Bibromcampher 231 (V. v. Zepharovich), Cincholepidin, salzs. Platindoppelverbindg. 77, Cinchoninsäure, salzs. Platindoppelverbindg. 80—81, Dimethyldipyridyljodid 863, Dimethyisonicotinjodid 873 (A. Brezina), Dipropylanilinazylin 711—712 (A. Schrauf). Dipyridyl, salpeters. 861, Dipyridyl salzs. 858—859 (A. Brezina), Dipyridyldicarbonsäure 591 (V. v. Lang), Dipyridylquecksilberchlorid salzs. 859—860 (A. Brezina), Hemipinsäureäthyläther, saurer 369, α u. β-Hemipinsäuremethyläther, saure 362, 366 (V. v. Lang), Hydropyrocinchonsäure (normale Adipinsäure?) 612, hydropyrocinchonsaures Ammon, saures 615, Isonicotinquecksilberchlorid, salzs. 871—872, Isonicotinsäure salzs. Platindoppelverbindg. 866 (A. Brezina), Isovanillin 793 (V. v. Lang), Methyltetrahydrocinchoninsäure jodwasserstoffsaure u. salzsaure 68 bis 69, 70 (A. Brezina), Monochloraldehydhydrat 450, Monochloreldehyd polymeres krystallisirtes 462 (V. v. Lang), Mononitroeugenol 389 (L. Ditscheiner), Nicotinsäure, salzs. Platindoppelverbindg. 784—785 (A. Brezina) Nitroacetylengenol 391 (L. Ditcheiner), Nitrooxychinolin salzs Platindoppelverbindg. 775 (A. Brezina), Opiansäuremethyläther. 358 (V. v. Lang), Pyridin, salzs. Platindoppelverbindg. 778—780, Pyrocinchonimid 611, Pyrocinchoninsäureanhydrid 609 (A. Brezina).

Kupferoxydhydrat: Über die Einwirkg. desselben auf einige Zuckerarten, J. Habermann u. M. Hönig. 651.

L.

Lacton der γ-Oxybuttersäure siehe Butyrolacton.

Lanthan, Geschichte des Atomgewichts. Bestimmung des letztern. Erklärung des scheinbaren Atomgewichts. Bohuslav Brauner, 27—28.

Lignin, Ansichten über dasselbe, Wahrscheinlichkeit, dass es ein Gemenge ist. Max Singer, 401—402, 410.

β-Lutidin, wahrscheinliche Identität mit β-Äthylpyridin, siehe auch dieses, H. Weidel u. K. Hazura. 785.

M.

Maulbeerholzsäure, siehe Bernsteinsäure.

Meconin: Schmelzpunkt, Rudolph Wegscheider. 351 (Anmerkg.).

Menschenblutserum, siehe Blutserum.

Metaoxybenzoësäure: Verhalten des Kalksalzes derselben, b. d. trockenen Destillation. Bild. v. Phenol, vielleicht Spuren v. Diphenylenoxyd u.

eines Condensationsproductes, Salicylsäure α-Oxyisophtalsäure, wahrscheinl. Oxyorthophtalsäure, neben unveränderter Metaoxybenzoësäure. G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 134—135.

Meta (α-) Phenylendiamin: Beim völligen Abbau der leichtlöslichen Mononitroazobenzolparasulfosäure neben Sulfanilsäure, entstehend, Eig. Reaktionen, Chlorhydrat, J. V. Janovsky. 505—506.

Methylamin: Bild. b. d. Einwirkg. v. 4 resp. 6 Atomen Brom auf 1 Mol. Caffeïn bei Gegenwart v. Wasser im geschlossenen Rohre bei 100°, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 89—90.

— Bild b. d. Oxydation von Caffeïn neben Apocaffeïn, Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 101.

Methylaurin: Einwirkg. von schmelzendem Kali auf dasselbe, Bildg. v. Paraoxybenzoësäure (neben harzigen u. phlenolartigen Körpern), Einwirkg. v. Wasser im geschlossenen Rohre b. 250° auf Methylaurin. Bildg. v. Dioxybenzophenon neben einer Phenolartigen Substanz (Kresol?) Karl Zulkowsky. 473—477.

— siehe Tetrabrommethylaurin.

Methylaurinsulfat: Darst. Eig. Zus., Karl Zulkowsky. 484—485.

Methylchlorid: Bild aus Guajakon- u. Guajakharzsäure b. d. Einwirkg. v. Salzäure in Eisessig auf dieselben (neben Brenzkatechin u. anderen Producten), J. Herzig. 822—823.

Methylnorhemipinsäure: Bild. b. d. Destillation v. α-saurem Hemipinsäuremethyläther m. Kalk u. beim Erhitzen desselben Äthers mit rauchender Salzsäure u. bei der Zersetzung der Hemipinsäure mit Jodwasserstoff, Ortsbestimmung. Rudolph Wegscheider. 372—380.

Methylnoropiansäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. conc. Salzsäure auf Opiansäure im geschlossenen Rohre bei 100°. Kalizalz. Bild. v. etwas Isovanillin b. Erhitzen der freien Säure auf 170—185°, Rudolph Wegscheider. 789—791, 795.

Methyltetrahydrocinchoninsäure: Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindung. Darst. Eig. Zus. salzs. Platindoppelverbindg. Darst. Eig. Zus. Jodwasserstoffsäureverbindung. Darst. Eig. Zus., H. Weidel. 65—72.

— Salzsäureverbindung. Kryst. Best. A. Brezina. 68—69.

— Jodwasserstoffsäureverbindung. Kryst. Best. A. Brezina 70.

Mineralien: Über die Einwirkung des Electromagneten auf verschiedene u. Anwendung des letzteren behufs mechanischer Trennung derselben, C. Doelter. 139—163.

— Über die Anwendung von Electromagneten zur mechanischen Scheidung derselben (Entgegnung, siehe 139), L. Pebal. 222—223.

— Über die mechanische Trennung derselben. Erwiderung (vergl. pag. 139 u. pag. 222), C. Doelter. 411—418.

— Notitz über mechanische Scheidung derselben (Erwiderung, siehe Monatshefte III., 411), L. Pebal. 723—725.

Monobromcampher: Bestätigung der bisherigen Versuche, Unveränderlichkeit dess. b. d. Einwirkg. v. Phosphorpentachlorid. Bild. v. zwei

Isomeren α- und β-Bibromcampher b. der Einwirkg. v. 2 resp. 3 Brom im geschlossenen Rohre bei 120—125°. Rückbildung dess. aus α-Bibromcampher b. d. Einwirkg. v. alkohol. Kali u. v. nascirendem Wasserstoff (aus 2% Natriumamalgam in verd. Alkohol), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 205—209, 211—212, 220.

Monochloraldehyd: Über denselben. Historisches, Vorversuche, Darst. aus Monochloracetal u. Oxalsäure, Bildungsgleichung. Hydrat des Monochloraldehyds, Darst. Eig. Zus. Krystallform, Einwirkg. v. Acetylchlorid auf das Hydrat, Entstehung einer Verbindung beider Substanzen, Eig. Zus. ders. Verhalten des Hydrats gegen Natriumbisulfit, Bild. einer Doppelverbindg. Darst. Eig. Zus. ders. Zerlegung der letzteren durch Kaliumbisulfat in ihre Componenten. Oxydation des Hydrats mittelst Salpetersäure, Bild. v. Monochloressigsäure. Gewinnung des Monochloraldehyd aus dem Hydrate durch Überleiten des Dampfes des letztern über geschmolzenes erwärmtes Chlorcalcium, Eig. Zus. des reinen Monochloraldehyds. Amorphes Polymeres des Monochloraldehyds, Bild. dess. b. Aufbewahren des Monochloraldehyds in zugeschmolzenen Röhren. Eig. Zus. Rückbildung von Monchloraldehyd aus dem Polymeren in höherer Temp. Krystallisirtes Polymeres des Monochloraldehyds. Bild. b. d. Einwirkg. v. gekühlter Schwefelsäure auf (unreines) Hydrat des Monochloraldehyds das mit Eis u. Kochsalz gekühlt ist. Reinigung. Eig. Zus. Krystallform. Umwandlung dess. in Monochloraldehyd beim Destilliren. Bemerkungen über das praktisch beste Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von Monochloraldehyd, Konrad Natterer. 442—464.

Monochloressigsäure: Bild. b. d. Oxydation von Monochloraldehyd mit Salpetersäure, Conrad Natterer. 457—458.

Monohexylamin (sacudäres): Aus secundärem Hexyljodür u. alkoholischem Ammoniak neben Hexylen u. Polymeren einziges basisches Product. Unmöglichkeit, dasselbe durch Behandlung mit neuen Mengen Hexyljodür in höher substituirte Amine zu verwandeln, Hans Jahn. 170—172.

Monoisopropylamin: Bild. aus Isopropyljodür u. alkohol. Ammoniak neben Propylen u. Polymeren, Abwesenheit höher substituirter Amine, Überführung des Monamins in Isopropylsenföl mittelst der Hofmann'schen Reaction. Umwandlung des letzteren durch Ammoniak in Isopropylthiosinamin, (Darst. Eig. Zus.) u. Diisopropylsulfoharnstoff (Darst. Eig. Zus.), Hans Jahn. 166—170.

Monomethylalloxan: Bild b. d. Einwirkg. v. Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Theobromin (neben Apotheobromin), Richard Maly und Rudolph Andreasch. 107—109.

— Kaliumhydrosulfit, Darst. Eig. Zus., Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 108.

Monomethylalloxantin, siehe Alloxantine gemischte.

Monomethylparapansäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Chlor auf Theobromin, Rich. Maly u. Rud. Andreasch. 107.

α-Mononitroazobenzolmonosulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. starker Salpetersäure auf die Azosäure. Darst. Eig. Salze (Baryum, Silber, Kalium), J. V. Janovsky. 247—248.

Mononitroazobenzolparasulfosäuren: Bild. v. wahrscheinl. 3 Isomeren b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure (1·41 Vol. Gew.) auf die Azosäure b. Siedep. durch 15 Minuten. 1. Schwerlösliche Säure (*A.*) Eig. Kaliumsalz. 2. leichtlösliche Säure (*B*) Eig. Salze (Kalium, Natrium, Blei, Baryum), durch Reduction eine Amidoazobenzolsulfosäure liefernd beim völligen Abbau Sulfanilsäure u. wahrscheinlich Meta (α-) Phenylendiamin liefernd. Eigenschaften des letztern, Chlorhydrat. Const. der (*B*) Säure. 3. Säure aus den Mutterlaugen v. (*B*) wahrscheinl. isomer mit den vorigen, tief gelbroth gefärbte Salze liefernd, J. V. Janovsky. 504—507.

Mononitrobrenzkatechin: Flüchtiges, Bild. neben nichtflüchtigem b. d. Einwirkung v. rauchender Salpetersäure auf in Äther gelöstes Brenzkatechin, Darst. Eig. Zus. Ortsbestimmung, P. Weselsky u. R. Benedikt. 386—387.

— Nicht flüchtiges Bild. neben flüchtigem b. d. Einwirkg. v. rauchender Salpetersäure auf in Äther gelöstes Brenzkatechin, Darst. Eig. Identität mit dem schon früher v. Benedikt beschriebenen. Stellung, P. Weselsky u. R. Benedikt. 386—387.

Mononitroeugenol: Darst. Eig. Zus. Krystallform, Überführung in Amidochlorhydroeugenol durch Behandl. mit Zinn und Salzsäure u. in Nitroacetyleugenol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. essigsaurem Natron, P. Weselsky u. R. Benedikt. 387—391.

— Kryst. Best., L. Ditscheiner. 389.

Mononitropyrogallol: Bild. b. d. Nitrirung v. Pyrogallol, Identität m. dem v. Barth beschriebenen, P. Weselsky u. R. Benedikt. 393.

Monooctylamin: Aus secundärem Octyljodür u. alkohol. Ammoniak als alleiniges basisches Reaktionsproduct, neben ungesättigten Verbindungen (Octylen u. Polymeren), Überführung durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff u. Destill. über $HgCl_2$ in Octylsenföl (Siedep.) u. des letzteren durch Ammoniak in Octylthiosinamin, Unmöglichkeit, aus dem Monamin durch Digeriren mit Octyljodür od. Amyljodür höher substituirte Amine zu erhalten (dabei stets Bild. v. Octylen u. Polymeren), träge Einwirkung v. Methyljodür schliesslich aber Bild. v. Trimethyloctylammoniumjodür, Hans Jahn. 172—175.

N.

Naphtalin: Über die Einwirkung von Chloroform auf dasselbe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (vorläufige Mittheilung), Verlauf der Reaktion. Reinigung des Rohproductes durch fractionirte Destillation (theilweise im Vacuum), Abtrennung unzersetzten Naphtalins. Behandlung des gelben Destillats mit Lösungsmitteln. Isolirung eines Kohlenwasser-

stoffs in farblosen Blättchen bei 189—190° schmelzend von der einfachsten empyrischen Formel $C_{14}H_{10}$ (od. nach einer Dampfdichte des dreifachen derselben), der Ähnlichkeit mit Zeidlers Synanthren besitzt. Nachweis, dass ausserdem noch in geringer Menge zwei krystallisirte Verbindungen im Rohdestillate enthalten sind, während die Hauptmasse ein zähes braunes Öl darstellt, Max. Hönig u. Franz Berger 668—672.

Naphtalintetrasulfosäure: Über dieselbe. Bildung b. d. Einwirkg. von Vitriolöl u. P_2O_5 auf Naphtalin neben einer zweiten nicht rein darstellbaren Sulfosäure. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Salze (Baryum, Blei, Kupfer, Silber, Kalium, Natrium), Einwirkg. v. schmelzendem Kali u. Natron, v. Cyankalium in der Hitze, von Salpetersäure, C. Senhofer. 111—117.

Naphtol, Jodoform u. Chloroform: Über den Nachweis derselben in thierischen Flüssigkeiten u. Organen (siehe auch Jodoform), Sigmund Lustgarten. 715—722.

Natriumcarbonat: Untersuchungen über die Hydratbildung v. demselben Methoden, Kritik, Resultate, Schlussfolgerungen, Herrmann Hammerl. 422—427.

Natron, unterschwefligsaures: Über das Verhalten von Quecksilberjodid zu demselben, J. M. Eder und G. Ulm. 197—204 (siehe auch Quecksilberjodid.

— — **Quecksilberjodid:** (Doppelsalz), siehe Quecksilberjodid.

Nephrit, siehe Strahlstein.

Nicotinsäure: Bild. b. Oxydation des β-Äthylpyridins. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Krystallform des letztern (identisch mit dem aus gewöhnlicher Nicotinsäure), H. Weidel u. K. Hazura. 783—785.

— salzs. Platindoppelsalz. Kryst. Best., A. Brezina. 784—785.

Nitroacetylengenol: Darst. aus Nitroeugenol durch Erhitzen m. Essigsäureanhydrid u. essigsaurem Natron, Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 391.

— Kryst. Best. L. Ditscheiner. 391.

Nitro-Acetyl-Fraxinus-Gerbsäure: Darst. Eig., Wilh. Gintl u. Friedr. Reinitzer. 755.

Nitroazobenzolsulfosäuren, siehe Arobenzolparasulfosäure u. Mono-, Di- u. Trinitroazobenzolparasulfosäuren.

Nitrobrenzkatechin, siehe Mononitrobrenzkatechin.

Nitrodiisobutylhydrochinon, siehe Di - Tri - Tetranitrodiisobutylhydrochinon.

Nitroeugenol, siehe Mononitroeugenol.

Nitrooxychinolin: Darst. aus dem syrupösen Producte, das b. d. Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure neben Cinchoninsäure entsteht durch tagelange Einwirkung von Salpetersäure. Eig. Zus. salzsaure Platindoppelverbindung desselben, H. Weidel u. K. Hazura. 773 bis 776.

Nitrooxychinolin: Salzs. Platindoppelsalz dess. Kryst. Best., A. Brezina. 775—776.

Nitropyrocressoloxyde, s. Heptanitropyrocressoloxyde.

Nitrosotetrahydrocinchoninsäure: Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Schwefelsäure, Bildg. v. Sulfosäuren der Cinchoninsäure. H. Weidel. 72—74.

Nitrovanillinsäure: Bild. b. d. Behandlung v. Acetylnitroeugenol mit Kaliumpermanganat. Darst. Eig. Zus. Stellung. Isomerie mit d. Nitrovanillinsäure v. Tiemann, P. Weselsky u. R. Benedikt. 392—393.

O.

Octohydrophenanthrolin (?), siehe Phenanthrolin.

Octylamin, siehe Monooctylamin (secundäres).

Octylen und Polymere: Bild. b. d. Einwirkg. von secundärem Octyljodür auf alkohol. Ammoniak (neben Monooctylamin), sowie auf Octylamin selbst, Hans Jahn. 172, 174.

Octylsenföl: Bild. b. d. Einwirkg. von Monooctylamin (secundärem) auf Schwefelkohlenstoff und Destill. über $HgCl_2$ (Siedp.), Hans Jahn. 172—173.

Octylthiosinamin: Bild. b. d. Einwirkg. von Ammoniak auf Octylsenföl (Schmelzp.), Hans Jahn. 173.

Öl, ätherisches, aus Fraxinusblättern b. d. Destillation derselben mit Wasser. Geringe Ausbeute. Eig. Trennung durch fractionirte Destillation in einen zwischen 110° u. 160° siedenden nicht näher zu charakterisirenden Theil u. in einen bei 175° siedenden v. der Formel des wasserfreien Terpins. Eig. Zus., Wilh. Gintl u. Friedr. Reinitzer. 760—762.

Ölsäure: Vorkommen als Glycerid in einem vegetabilischen Fette aus einer Anacardiacee. Veränderlichkeit des ölsauren Baryums beim Trocknen bei 100°, indem Ölsäure entweicht u. ein basisches Salz zurückbleibt. Zerlegung des ölsauren Ammons beim Erwärmen der Lösung unter Abgabe v. Ammoniak u. Hinterlassung eines sauren Salzes, Friedrich Reinitzer. 271.

Opiansäure u. Hemipinsäure: Über Derivate u. Constitution ders. Darst. d. Opiansäure, Schmelzp. Salze (Kalium, Silber) Methyläther, Darst. Eig. Krystallform. Zus. Löslichkeit in Wasser. Hemipinsäure, Darst. v. zwei isomeren sauren Methyläthern ders. (α u. β). Eig. Zus. Krystallform beider. α-Methylnatriumhemipinat. Constitution der Opiansäure u. Hemipinsäure. Zers. d. beiden sauren Hemipinsäuremethyläther beim Erhitzen für sich. Bild. v. Hemipinsäureanhydrid. Dest. d. α-sauren Hemipinsäuremethyläthers m. Kalk, Bild. v. Dimethylprotokatechusäuremethyläther, Methylnorhemipinsäure, Isovanillinsäure, vielleicht neben Guajacol, Hemipinsäure u. Protokatechusäure. Einwirkg. v. rauchender Salzsäure auf demselben Äther, Bild. v. Isovanillinsäure, Methylnorhemipinsäure, Protokatechusäure u. Hemipinsäure. Zers. d. Hemipin-

säure mit Jodwasserstoff. Bild. v. Methylnorhemipinsänre, Protokatechusäure und vielleicht Isovanillinsäure, Rudolph Wegscheider. 348—380.

Opiansäuremethyläther: Darst. Eig. Zus. Löslichkeit in Wasser, Rudolph Wegscheider. 356—359.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 358.

Orcin- u. Gallussäure: Über die Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf dieselben. 1. Orcin, Bild. v. symmetrischem Tetraoxydiphenylmethan (?). Reinigung. Eig. Zus., Resorcin, Phloroglucin und etwas Brenzkatechin, bei sehr lange fortgesetztem Schmelzen, hingegen Entstehung von Phloroglucin allein neben äusserst wenig Resorcin. 2. Gallussäure, Bild. von etwas Pyrogallussäure, geringen Mengen v. Phloroglucin u. Spuren v. Hexaoxydiphenyl, während die Hauptmenge der Gallussäure verbrannt wird. Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf Brenzkatechin, das sehr schwierig angegriffen u. dann zum Theil verbrannt wird. Einwirkg. desselben Reagens auf Hydrochinon. Bildg. eines Condensationsproductes neben einer bisher nicht näher definirbaren sehr luftempfindlichen Substanz, L. Barth u. J. Schreder. 645—650.

Oxalsäure: Bild. aus Dimethylglyoxylharnstoff b. d. Einwirkg. v. Barythydrat auf letzteren, Rudolph Andreasch. 439, 441.

— (?) Bild. b. d. Oxydation v. Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker, durch Kupferoxydhydrat, J. Habermann u. M. Hönig. 662.

Oxamid, siehe Dimethyloxamid.

γ-Oxybuttersäure: Über dieselbe. Trimethylenbromhydrin, Darst. aus Trimethylenalkohol u. Bromwasserstoff bei 100° im geschlossenen Rohre, Trennung von mitgebildetem Trimethylenbromür u. unverändertem Trimethylenalkohol. Eig. Zus. Überführung in Trimethylencyanhydrin durch Kochen mit Alkohol u. Cyankalium. Eig. Leichte Zersetzlichkeit des Cyanhydrins, daher Reindarstellung nicht möglich. Überführung desselben in Oxybuttersäure durch Kochen mit Kalilauge oder Erhitzen mit Salzsäure. Eig. d. Oxybuttersäure, Salze (Calcium, Kalium), leichte Umwandlung in das Butyrolacton, beim Destilliren, Eig. Zus. des letzteren das am bequemsten zur Reindarstellung der Säure (durch Behandeln mit Wasser) benützt wird. Constitution der Oxybuttersäure, Joseph Frühling. 696—704.

Oxybenzoësäuren: Verhalten der Kalksalze der drei isomeren u. der Anissäure bei der trockenen Destillation, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 126.

Oxybenzoësäure (Meta-): Aus Benzoësäure in der Kalischmelze, L. Barth u. J. Schreder. 802.

— — siehe auch Metaoxybenzoësäure.

Oxycampher: Bild. b. d. Einwirkg. v. Natriumamalgam auf in verd. Alkohol gelösten β-Bibromcampher, wahrscheinl. auch b. d. Einwirkg. v. alkohol. Kali auf den letzteren. Darst. Eig. Zus. Nichtidentität mit

einem der bisher beschriebenen Oxycampher, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 216—218.

***m*-Oxychinolin:** Darst. aus *m*-Nitro- u. *m*-Amidophenol, Glycerin und Schwefelsäure, Eig. Zus. Salze (Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Picrinsäureverbindung), Kupferverbindg. u. Acetat ders., Nitroproduct, Bromproduct u. Bromhydrat dess. Benzoësäureäther u. salzs. Platindoppelverbindg. dess. Schlussbemerkungen, Constitution, Zd. H. Skraup. 559—568 u. 568—569.

***o*-Oxychinolin:** Darst. aus *o*-Amido- u. *o*-Nitrophenol, Glycerin u. Schwefelsäure. Eig. Zus. Salze (Sulfat, Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Picrinsäureverbindung), Acetylderivat u. Platindoppelverbindg. des Chlorhydrats dess., Kupferverbindg., Nitroproduct, Bromverbindg. Schlussbemerkungen u. Constitution, Zd. H. Skraup. 536—544 u. 568—569.

***p*-Oxychinolin:** Darst. aus *p*-Amido- u. *p*-Nitrophenol, Glycerin u. Schwefelsäure. Eig. Zus. Salze (Chlorhydrat, Platindoppelverbindg., Sulfate(?), Picrinsäureverbindg.), Kupferverbindg. (Acecat ders.), Nitroproduct, Bromproduct u. Bromhydrat dess., Acetylproduct u. Platindoppelververbindg. des Chlorhydrats dess., Benzoyläther. Schlussbemerkungen u. Constitution, Zd. H. Skraup. 545—557 u. 568—569.

***m*-Oxyhydrochinolin:** Chlorhydrat dess. Darst. Eig. Zd. H. Skraup. 567.

***o*-Oxyhydrochinolin:** Darst. Eig. Vergleich mit dem *p*-Derivat, Zd. H. Skraup. 545.

***p*-Oxyhydrochinolin:** Salzs. Verbindung dess. Darst. Eig. Zus., Zd. H. Skraup. 558—559.

α-Oxyisophtalsäure: Bild. in Form ihres Kalksalzes b. d. trockenen Destillation des anissauren, para- u. metaoxybenzoësauren Kalk's, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 130—131, 133, 135.

— Bild. aus Benzoësäure in der Kalischmelze, Trennung v. den übrigen Reactionsproducten. Eig. Zus. Einwirkg. v. Schwefelsäure, die kein brauchbares Reactionsproduct gibt. Einwirkg. v. überschüssigem, trockenem Brom, Unveränderlichkeit der Säure, Einwirkg. v. Brom in wässeriger Lösung. Bild. v. Tribromphenolbrom u. etwas Tribromphenol neben geringen Mengen einer bromhaltigen Säure. Erklärung der α-Oxyisophtalsäurebildung beim Schmelzen v. Paraoxybenzoësäure mit Kali, L. Barth u. J. Schreder. 803—806.

Oxyorthophtalsäure(?): Bild. b. d. trockenen Destallation des metaoxybenzoësauren Kalks, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 135.

P.

Pancreasaufguss: Nachweis, dass darin ein Überschuss von Säuren gegenüber den Basen vorhanden ist, Richard Maly. 320.

Parabansäure, siehe Monomethylparabansäure.

Paraglycocholsäure, wahrscheinl. Vorhandensein ders. in der Galle, Bild. ders. durch Kochen einer wässerigen Lösung v. Glycocholsäure. Eig., Friedrich Emich. 341.

Paraoxybenzoësäure: Verhalten des Kalksalzes ders. bei der trockenen Destillation. Bild. v. Phenol, wahrscheinl. etwas Diphenylenoxyd (para?), Salicylsäure, α-Oxyisophtalsäure, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 132—133.

— Bild. derselb. beim Schmelzen v. Methylaurin u. Corallinphtaleïn mit Ätzkali, Carl Zulkowsky. 474—476, 477—479.

— Bild. aus Benzoësäure in d. Kalischmelze, L. Barth u. J. Schreder. 802.

Pargasit, s. Thonerde-Hornblende.

Parvolin (?) Bild. b. d. Destillation d. braunen Flüssigkeit, welche man durch Erhitzen d. Rohproductes d. Einwirkung v. Ammoniak auf Propionaldehyd im geschlossenen Rohre erhält. (Ist vielleicht ein Hydroproduct: $C_9 H_{15} N$), Alfred Waage. 694—695.

Pentenylglycerin: Bild. aus dem Reaktionsproducte von Brom auf den ungesättigten Alkohol $C_5H_{10}O$ b. Kochen mit Wasser, J. Herzig. 123.

Phenanthrolin: Darst. aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz des salzsauren *m*-Diamidobenzols, *m*-Dinitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure. Reinigung. Eig. Zus. Hydrat dess. Salze. (bas. u. neutr. Chlorhydrat, Platindoppelverbindung, Bromhydrat, Nitrat, Picrat, Sulfat, Tartrat), Jodmethylverbindg. Darst. Eig. Zus. derselben. Einwirkg. v. Brom auf Phenanthrolin: 1. in alhohol. Lösung, Bild. eines Bromadditionsproductes vielleicht neben oder mit einem Bromwasserstoff-Additionsproducte. Eig. Zus. Zers. dess. durch Ammoniak, Bild. v. Phenanthrolinhydrat. 2. in wässriger Lösung, Bild. v. Phenanthrolindibromid, Zers. dess. durch Alkohol, vielleicht Bild. einer Doppelverbindg. v. Phenanthrolindibromid mit Phenanthrolinbromhydrat in rothen Krystallen. Eig. Zus. Umwandlung dieser rothen Krystalle durch Ammoniak in Phenanthrolinhydrat, durch Wasser in Phenanthrolindibromid, weitere Zers. ders. beim fortgesetzten Kochen mit Alkohol, schliesslich Bild. eines Phenanthrolinbromhydrats. (Eig. Zus.) neben geringen Mengen eines andern krystalllin. Körpers. Bromphenanthrolin, Bild. aus Phenanthrolin, überschüssigem Brom und Wasser im geschlossenen Rohre bei 130° Eig. Zus. (wahrscheinl. Gemisch v. Di- u. Triderivat). Einwirkg. v. nascirendem Wasserstoff auf Phenanthrolin, Bild. v. ölartigen Hydroproducten (Tetra-Octohydrophenanthrolin?). Oxydation des Phenanthrolins mit Kaliumpermanganat. Bild. v. Chinolinsäure u. Dipyridyldicarbonsäure. Constitution des Phenanthrolins, Zd. H. Skraup u. G. Vortmann. 571—592, 601—602.

Phenanthrolindibromid, s. Phenanthrolin.

Phenanthrolinhydrat, s. Phenanthrolin.

Phenol: Bild. bei der trockenen Destillation des anissauren, paraoxybenzoësauren, salicylsauren u. metaoxybenzoësauren Kalks, G. Goldschmiedt u. J. Herzig. 128, 132—133, 134.

Phenylendiamin, s. Meta (α-) Phenylendiamin.

Phloroglucin u. Pyrogallol: Über Verbindungen derselben mit Vanillin C. Etti. 637.

Phloroglucin: Bild. b. d. Einwirkung v. schmelzendem Ätznatron auf Orcin u. auf Gallussäure, L. Barth u. J. Schreder. 647—648, 650.

Phloroglucinvanilleïn: Darst. aus 1 Mol. Vanillin u. 2 Mol. Phloroglucin, die in Alkohol gelöst werden u. deren Lösung mit Salzsäure, dann mit Wasser versetzt wird. Eig. Zus. feurigrothe Färbung der Verbindung durch Spuren von Salzsäure. Leichte Anhydridbildung in dem 2 Mol. des Phloroglucinvanilleïns 1 Mol. Wasser verlieren. Eig. Zus. d. Anhydrids. Constitution, Theoretisches, C. Etti. 637—638, 640—644.

Propionaldehyd: über die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf denselben (Vorläufige Mittheilung). Bildung. der Verbind. C_3H_6O. NH_3, vornehmlich aber eines basischen Öles, das ein Gemenge ist, aus dem man unter andern das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ abscheiden kann. Beim Stehen an der Luft erhält man Krystalle $C_{15}H_{29}N_3$. Beim Erhitzen dss rohen Öles für sich bildet sich Wasser, Ammoniak u. eine dunkelbraune Flüssigkeit, die bei der Destillation das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ neben anderen stickstofffreien Producten u. verschiedene stickstoffhältige Basen liefert, aus welch' letzteren man durch Salzsäure ein stickstofffreies Harz, ein C-, H- u. O-haltiges Öl u. Chlorhydrate v. Basen erhält, welche bei der Zersetzung durch Kali einen Körper von der Formel des Parvolins oder eines Hydroproductes desselben geben, Alfred Waage. 693—695.

Propylamin s. Monoisopropylamin.

Propylen u. Polymere: Bild. neben Isopropylamin b. d. Einwirkg. von Isopropyljodür auf alkohol. Ammoniak, Hans Jahn. 167.

Propyljodur normales: Bild. b. d. Einwirkg. v. rauchender Jodwasserstoffsäure auf Trimethylen. Eig. Zus., August Freund. 629—631.

Protokatechualdehyd: Bild in geringen Mengen neben Isovanillin b. d. Einwirkg. verdünnter Salzsäure auf Opiansäure b. 160°—170°, in grösserer Menge b. Einwirkg. v. concentrirterer Säure u. höherer Temp. Eig. Zus., Rudolf Wegscheider. 791—792.

Protokatechusäure: Bild. b. der Dest. v. α-saurem Hemipinsäuremethyläther mit Kalk u. beim Erhitzen desselben Äthers mit rauchender Salzsäure, ferner b. d. Zers. v. Hemipinsäure mit Jodwasserstoff, Rudolf Wegscheider. 373—376, 380.

— s. auch Dimethylprotokatechusäuremethyläther.

— wahrscheinl. Bild. b. d. Einwirkg. v. Barythydrat auf Fraxinusgerbsäure, Wilh. Gintl u. Friedr. Reinitzer. 751.

— Bild. beim Schmelzen v. Dopplerit mit Ätzkali, ebenso beim Schmelzen v. Ulmin (aus Rohrzucker) mit Kali, W. Demel. 769.

Pyridin: Nachweis desselben in manchen Sorten käuflichen Amylalkohols, Ludwig Haitinger. 688—690.

— Bild. b. d. Destillation des, aus Cinchonin bei der Oxydation mittelst Chromsäure entstehenden syrupösen Productes, über Zinkstaub, Trennung v. anderen mitgebildeten Basen (β-Äthylpyridin u. Chinolin). Eig. Zus. Platindoppelverbindg. Krystallform ders. Vergleich mit der

aus gewöhnlichem Pyridin dargestellten, Identität beider, H. Weidel u. K. Hazura. 776—780.

Pyridin, salzs. Platindoppelverbindg. Kryst. Best. A. Brezina. 778—780.

— Studien über dasselbe. Einwirkg. v. Natrium auf Pyridin, Bild. v. γ-Dipyridyl (Anderson's Dipyridin, Nomenklatur). Trennung dess. v. andern Producten. Eig. Zus. Hydrat des γ-Dipyridyls. Salzsaures γ-Dipyridyl. Eig. Zus. Krystallform. Salzsaures γ-Dipyridyl-Quecksilberchlorid. Eig. Zus. Krystallform. Platindoppelverbindg. Eig. Zus. Salpetersaures γ-Dipyridyl. Eig. Zus. Krystallform. Schwefelsaures γ-Dipyridyl. Eig. Zus. Einwirkg. v. Jodmethyl auf γ-Dipyridyl, Bild. v Dimethyldipyridyljodid (aus welchem die freie Base nicht abzuscheiden). Eig. Zus. Krystallform. Oxydation des γ-Dipyridyl, Bild. v. Isonicotinsäure. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Krystallform. Theoretisches. Einwirkung v. Wasserstoff (aus Zinn u. Salzsäure) auf γ-Dipyridyl, Bild. v. Isonicotin. Darst. Eig. Zus. Salpetersaures Isonicotin, salzsaures Isonicotin-Platinchlorid, salzs. Isonicotin-Quecksilberchlorid. Krystallform. Einwirkg. v. Jodmethyl auf Isonicotin. Bild. v. Dimethylisonicotinjodid. Eig. Zus. Krystallform. Überführung des letzteren in wässriger Lösung durch Silberoxyd in eine leicht zersetzliche Ammoniumbase. Oxydation d. Isonicotins mittelst Kaliumpermanganat, Bild. v. Isonicotinsäure Möglichkeit, dass das natürliche Nicotin geringe Mengen v. Isonicotin enthält, da der Nicotinsäure aus Nicotin sehr kleine Quantitäten von Isonicotinsäure beigemengt sind. Physiologische Wirkungen des Isonicotins. — Anwesenheit v. Isonicotin in dem ursprünglichen Reactionsproducte, aus welchem dasselbe zusammen mit γ-Dipyridyl in Form der salzsauren Quecksilberdoppelverbindg. abgeschieden u. nach dem Zerlegen der letzteren, durch seine Leichtlöslichkeit von dem γ-Dipyridyl getrennt werden kann. — Vorhandensein einer öligen Base in dem ursprünglichen Reactionsproduct, die als Dipyridin bezeichnet wird. Trennung von γ-Dipyridyl, Isonicotin und anderen basischen Producten. Eig. Zus. salzs. Platindoppelverbindung Zweifelhafter Zusammenhang des Dipyridins mit γ-Dipyridyl (wonach es als γ-Dihydrodipyridyl aufzufassen wäre), da es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur geringe Mengen v. Isonicotinsäure liefert u. bei der Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure kein Isonicotin erzeugt, sondern unverändert bleibt. Ausserdem Vorhandensein anderer öliger hochsiedender stickstoffhältiger Körper im ersten Reactionsproducte, die nicht näher charakterisirt werden konnten. Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen, Änderung dieser Verhältnisse je nach der Temperatur bei der die Einwirkg. des Natriums auf Pyridin statthat. Erklärung der Gesammt-Reaction. Theoretisches, H. Weidel u. M. Russo. 850—885.

Pyrocinchonimid: Bild. b. d. Einwirkg. v. concentr. alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° auf Pyrocinchonsäureanhydrid. Darst. Eig. Zus. Krystallform, H. Weidel u. R. Brix. 610—611.

— Kryst. Best., A. Brezina. 611.

Pyrocinchonsäure: Calciumsalz ders. Darst. aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid b. Kochen der wässerigen Lösung dess. mit überschüssigem Calciumcarbonat. Eig. Zus., H. Weidel u. R. Brix. 609—610.

Pyrocinchonsäureanhydrid: Bild. beim Erhitzen der Cinchonsäure für sich neben Kohlensäure u. Wasser. Eig. Krystallform. Überführung in Salze der Pyrocinchonsäure durch Kochen mit den betr. Carbonaten. Constitution. Einwirkg. v. Brom im Überschusse. Bild. v. Bibromessigsäure, H. Weidel u. R. Brix. 608—609, 619, 621.

— Kryst. Best., A. Brezina. 609.

Pyrocressol: α-β-γ-Isomeren dess., neue Körper aus dem Steinkohlentheer. Verarbeitung u. Reinigung des Rohmateriales, Reindarstellung der drei Isomeren. Eig. Zus. Nichtreducirbarkeit durch Zinkstaub. Oxydationsproducte der Isomeren, α-β-γ-Pyrocressoloxyd. Darst. Eig. Zus. Oxynitroproducte, α-β-γ-Heptanitropyrocressoloxyd, Darst. Eig. Zus. Einwirkung v. Brom in Eisessiglösung. Bild. v. rothgelben krystallinischen Additions- u. Substitutionsproducten des α- u. β-Pyrocressols (vielleicht auch Bromwasserstoff-Additionsproduct), α-Tribrompyrocressolpentabromid. Eig. Zus. α- u. γ-Tribrompyrocressol aus d. Additionsproducten durch Kochen mit Wasser erhalten. Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Brom in Eisessig auf α-Pyrocressoloxyd, Bild. v. rothgelben Nadeln, die beim Kochen mit Wasser Brom u. Bromwasserstoff ausgeben u. α-Pyrocressoldioxyd zurücklassen, Darst. Eig. Zus. des letzteren. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf α- u. β-Pyrocressol, Bild. v. Tetrasulfosäuren (denen vielleicht etwas Di- u. Trisulfosäure beigemengt ist). Baryumsalz der α-Pyrocressoltetrasulfosäure. Darst. Eig. Zus. Natriumsalz der γ-Pyrocressoltetrasulfosäure. Darst. Eig. Zus. Nachweis, dass Schwefelsäure mit α-Pyrocressoloxyd keine Sulfosäure bildet. Constitutionsformel der Pyrocressole, H. Schwarz. 726—744.

α-Pyrocressoldioxyd: Bild. aus α-Pyrocressoloxyd beim Behandeln dess. mit Brom in Eisessig u. Kochen der zuerst entstehenden rothgelben Nadeln mit Wasser. Eig. Zus., H. Schwarz. 742.

α-Pyrocressoloxyd: Einwirkg. v. Brom in Eisessig, Bild. v. rothgelben Nadeln, die beim Kochen mit Wasser Brom und Bromwasserstoff ausgeben u. α-Pyrocressoldioxyd liefern. Darst. Eig. Zus. des letzteren. Nachweis, dass Schwefelsäure mit α-Pyrocresseloxyd keine Sulfosäure bildet, H. Schwarz. 742, 743.

α-β-γ-Pyrocressoloxyd: Darst. Eig. Zus. Überführung in Heptanitropyrocressoloxyde durch Salpeter-Schwefelsäure, H. Schwarz. 733—738.

α- u. γ-Pyrocressoltetrasulfosäuren: Bild. b. d. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf α- u. γ-Pyrocressol. Baryumsalz der α-Pyrocressol tetrasulfosäure. Darst. Eig. Zus. Natriumsalz der γ-Pyrocressoltetrasulfosäure. Eig. Zus., H. Schwarz. 742—743.

Pyrogallol u. Phloroglucin: über Verbindungen derselben mit Vanillin, C. Etti. 637.

Pyrogallol, s. Mononitropyrogallol.

Pyrogallovanilleïn: Darst. aus 1 Mol. Vanillin, 2 Mol. Pyrogallol, die in Alkohol gelöst werden u. deren Lösung mit Salzsäure u. dann mit Wasser versetzt wird. Eig. Zus. blauviolette Färbung der Verbindg. durch Spuren v. Salzsäure. Leichte Anhydridbildung durch Abspaltung v. 1. Mol. Wasser aus 2 Mol. Pyrogallovanilleïn schon beim längeren Stehen über Schwefelsäure. Eig. Zus. des Anhydrids. Constitution. Theoretisches. C. Etti. 637—640, 643—644.

Pyrogallussäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf Gallussäure, L. Barth u. J. Schreder. 650.

Pyroglutaminsäure: Bild. beim Erhitzen v. Amidoglutarsäure auf 180°—190 neben Kohlensäure. Zus. Salze (Silber, Ammonium). Bild. v. Pyrrol b. d. trockenen Destillation v. pyroglutaminsaurem Calcium, neben höher siedenden Producten, Ludwig Haitinger. 228—229.

Pyrrol: Bild. b. starken Erhitzen der Glutaminsäure u. bei der trockenen Destillation des pyroglutaminsauren Calciums, Ludwig Haitinger. 228—229.

Pyrrol- u. Glutaminsäure: Vorläufige Mittheilung über dieselbe, Ludwig Haitinger. 228—229.

Q.

Quecksilberjodid: Über das Verhalten dess. zu unterschwefligsaurem Natron. Löslichkeitsverhältnisse des ersteren in letzterem. Zersetzung der Lösung beim Verdunsten im Vacuum. Bild. v. SO_2, Hg_2J_2, HgS u. S. Beim Verdampfen zur Trockene. Bild. v. HgS u. NaJ. Verhalten der Lösung zu NH_3, kohlensaurem Ammon, Kali, Ferro- u. Ferridcyankalium, gegen Alkohol, Herausfallen eines schweren Öls, im Wesentlichen das Doppelsalz $HgS_2O_3+(Na_2S_2O_3)_2$, in Lösung bleibt $HgJ_2(NaJ)_2$. Zersetzung der Lösung beim Stehen für sich, sowohl bei Luftabschluss als Luftzutritt im Dunkeln u. im Lichte bei gewöhnl. Temp. (langsam), bei höherer (schneller) in Hg_2J_2, HgS u. S (quantitativ wechselnd, nach d. Länge d. Erhitzens, das HgS ist als Zinnober ausgeschieden). Einwirkg. v. frischgefälltem Silber auf d. Lösung. Bild. v. Hg_2J_2 u. AgJ. Vorhandensein des Doppelsalzes $HgJ_2+(Na_2S_2O_3)_2$ in der ursprüngl. Lösung, J. M. Eder u. G. Ulm. 197—204.

— Unterschwefligsaures Natron (Doppelsalz). Bild. b. d. Auflösung v. HgJ_2 in einer wässerigen Lösung v. unterschwefligsaurem Natron. Zus., J. M. Eder u. G. Ulm. 197, 204.

Quecksilber-Kaliumjodid: Zersetzg. einer Lösung dess. m. unterschwefligsaurem Natron beim Erwärmen auf 80° Bild. v. Hg_2J_2, HgS u. S, J. M. Eder u. G. Ulm. 201.

Quecksilberoxyd-Kali, unterschwefligsaures: Fällung dieses Doppelsalzes durch Alkohol in Nadeln aus einer Lösung von HgJ_2 u. $K_2S_2O_3$, J. M. Eder u. G. Ulm. 199.

Quecksilberoxyd-Natron, unterschwefligsaures: Fällung dieses Doppelsalzes in nicht ganz reiner Form als schweres Öl durch Alkohol aus einer Lösung v. HgJ_2 in $Na_2S_2O_3$. Zus., J. M. Eder u. G. Ulm. 197 bis 198, 203.

R.

Resorcin: Bild. b. Schmelzen von α-Amidobenzolsulfosäure mit Kali. J. V. Janovsky. 244.

— Bildg. eines Condensationsproductes aus Resorcin und Vanillin analog den entsprechenden Producten aus Phloroglucin resp. Pyrogallol und Vanillin (siehe auch Phloroglucinvanilleïn und Pyrogallovanilleïn). C. Etti. 643.

— Bild. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Ätznatron auf Orcin. L. Barth u. J. Schreder. 648—649.

Rindsblutserum siehe Blutserum.

Rindsgalle, über das Verhalten derselben zu der Hüfner'schen Reaction und einige Eigenschaften der Glycocholsäure. Modification des Hüfner'schen Verfahrens, indem statt mit Äther und Salzsäure mit Benzol u. Salzsäure geschüttelt wurde, weil dann die Ausscheidung der Glycocholsäure rascher erfolgt. Rolle des Benzols nicht vollkommen sicher aufgeklärt, jedenfalls nicht darin zu suchen, dass v. demselben ein die Ausfällung der Glycocholsäure hindernder Körper aufgenommen wird. Procentsatz der ausgeschiedenen Glycocholsäure. Verschiedenes Verhalten der einzelnen Gallen, die theils krystallisiren, theils nicht. Grund hievon ausschliesslich in dem Verhältnisse der Glycochol- zur Taurocholsäure in den versch. Gallen zu suchen, indem die krystallisirenden Natriumglycocholat in annähernd derselben Menge führen wie Natriumtaurocholat, bei den nicht krystallisirenden letzteres sehr überwiegt. Lösungsvermögen der Taurocholsäure für Glycocholsäure. Verschiedener Procentgehalt der v. Hüfner u. der hier untersuchten Gallen an den beiden Säuren. Löslichkeit der Glycocholsäure (durch quantit. Versuche ermittelt) in Wasser, in wässerigem Alkohol, in Äther, Benzol u. Chloroform, in einer wässerigen Lösung von Taurocholsäure. Verhalten der Glycocholsäure in höherer Temperatur. Bildung von Glycocholonsäure. Menge des abgegebenen Wassers nicht in Mol. ausdrückbar. Theilweise Überführung der Glycocholsäure durch Kochen ihrer wässerigen Lösung in Paraglycocholsäure. Eig. Acidität der Glycocholsäure durch Titrirversuche mit NaHO ermittelt. Friedrich Emich. 325—342.

Rindsgalle, siehe Galle.

Roggen: ungekeimter, Untersuchung der Embryonen desselben, speciell auf ihren Gehalt an Diastase. Analyse des Roggens sowie der sorgfältig gereinigten Embryonen desselben. Nachweis, dass in den letzteren keine Diastase enthalten ist. K. Nachbaur. 673—676.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.

Von Dr. **Bohuslav Brauner** aus Prag,
Mitglied des Owens College, Manchester.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Erste Abtheilung.

Experimenteller Theil.

Historische Einleitung.

Die Chemie der seltenen Erdmetalle hat in der letzten Zeit, in Folge mehrerer, rasch aufeinander kommenden Entdeckungen neuer Elemente, auch bei jenen Chemikern ein lebhafteres Interesse erregt, welche sonst diesem schwierigen Gebiete der anorganischen Chemie keine besondere Aufmerksamkeit zu widmen pflegen. Aber selbst Diejenigen, welche mit der Chemie der seltenen Erden näher vertraut sind, können es nicht leugen, dass die klassischen Untersuchungen von Berzelius, Mosander, Marignac, Bunsen, Rammelsberg, Hermann u. A., zwar ein ungemein reichhaltiges Material ergeben, und viele Punkte der Chemie der seltenen Erdmetalle aufgeklärt haben, dass es aber trotzdem lange Zeit schwer war, diese Thatsachen nicht nur in eine systematische Beziehung zu einander zu bringen, sondern auch das Verhältniss dieser Elemente zu den übrigen zu ermitteln. Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen wurden bekanntlich im Gegensatz zu denen der übrigen Elemente gewissermassen als Ausnahmen betrachtet, und fanden nur in den Elementen der Magnesiumgruppe einige Analogie.

Einen sehr bedeutenden Schritt gegen das oben erwähnte Ziel hin that Mendelejeff[1] im Jahre 1870 und 1871. Dieser Forscher kam bei der Aufstellung des periodischen Gesetzes der

[1] Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. VIII. 133.

Elemente in seiner jetzigen Form zu der Ansicht, dass die Elemente der seltenen Erden nur nach Abänderung ihrer bisherigen Atomgewichte sich in das System der Elemente einreihen lassen. Dies ist bei den meisten von ihnen durch Multiplication mit $^3/_2$ zu erreichen.

Um sich von der Richtigkeit dieser neuen Ansicht zu überzeugen, ermittelte Mendelejeff[1] die specifische Wärme des metallischen Ceriums, und die erhaltene Zahl sprach zu Gunsten jener Veränderung.

Später stimmte auch Cleve[2] Mendelejeff's Auffassung zu, und Nilson[3] brachte durch seine zahlreichen Untersuchungen besonders der Doppelsalze der seltenen Erdmetalle noch weitere Stützen für die Ansicht von Mendelejeff. Seit der, durch Hillebrand[4] in Bunsen's Laboratorium ausgeführten Bestimmung der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, durch welche, was das Cer anbelangt, die von Mendelejeff gefundene Zahl bestätigt wurde, nehmen die meisten Chemiker, besonders auch Marignac,[5] die neuen Atomgewichte als richtig an.

Was die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System anbelangt, kommt Mendelejeff[6] zu dem Schlusse, dass das Cer mit dem Atomgewicht von circa 140 in der IV. Gruppe, 8. Reihe seinen Platz findet, uud stellt zahlreiche Beweisgründe auf, denen Rammelsberg[7] später beistimmt. Über die Stellung des Lanthans und Didyms im System ist aber Mendelejeff im Zweifel.

Mehrere Chemiker haben ihre Ansicht über die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System geäussert.

Lothar Meyer[8] stellt das Cerium (Ce = 137) in die dritte Gruppe, das Lanthan (La = 139) in die vierte, und das Didym (Di = 147) in die sechste. Später[9] stellt derselbe Gelehrte alle

---

[1] Mendelejeff, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1870. 445.
[2] Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) XXI. 203.
[3] Nilson, Deutsche Ges. Ber. VIII. 655, IX. 1056 u. 1142.
[4] Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.
[5] Marignac, Ann. chim. phys. (5) XIV. (1878) 247.
[6] Mendelejeff, a. a. O. ferner Lieb. Ann. CLXVIII. 45.
[7] Rammelsberg, Berliner Berichte. IX. 1580.
[8] L. Meyer, Moderne Theorien. 3. Aufl. 293.
[9] L. Meyer, Moderne Theorien, 4. Aufl. 138.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.

Von Dr. **Bohuslav Brauner** aus Prag,
Mitglied des Owens College, Manchester.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Erste Abtheilung.

Experimenteller Theil.

Historische Einleitung.

Die Chemie der seltenen Erdmetalle hat in der letzten Zeit, in Folge mehrerer, rasch aufeinander kommenden Entdeckungen neuer Elemente, auch bei jenen Chemikern ein lebhafteres Interesse erregt, welche sonst diesem schwierigen Gebiete der anorganischen Chemie keine besondere Aufmerksamkeit zu widmen pflegen. Aber selbst Diejenigen, welche mit der Chemie der seltenen Erden näher vertraut sind, können es nicht leugen, dass die klassischen Untersuchungen von Berzelius, Mosander, Marignac, Bunsen, Rammelsberg, Hermann u. A., zwar ein ungemein reichhaltiges Material ergeben, und viele Punkte der Chemie der seltenen Erdmetalle aufgeklärt haben, dass es aber trotzdem lange Zeit schwer war, diese Thatsachen nicht nur in eine systematische Beziehung zu einander zu bringen, sondern auch das Verhältniss dieser Elemente zu den übrigen zu ermitteln. Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen wurden bekanntlich im Gegensatz zu denen der übrigen Elemente gewissermassen als Ausnahmen betrachtet, und fanden nur in den Elementen der Magnesiumgruppe einige Analogie.

Einen sehr bedeutenden Schritt gegen das oben erwähnte Ziel hin that Mendelejeff[1] im Jahre 1870 und 1871. Dieser Forscher kam bei der Aufstellung des periodischen Gesetzes der

[1] Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. VIII. 133.

Elemente in seiner jetzigen Form zu der Ansicht, dass die Elemente der seltenen Erden nur nach Abänderung ihrer bisherigen Atomgewichte sich in das System der Elemente einreihen lassen. Dies ist bei den meisten von ihnen durch Multiplication mit $^3/_2$ zu erreichen.

Um sich von der Richtigkeit dieser neuen Ansicht zu überzeugen, ermittelte Mendelejeff[1] die specifische Wärme des metallischen Ceriums, und die erhaltene Zahl sprach zu Gunsten jener Veränderung.

Später stimmte auch Cleve[2] Mendelejeff's Auffassung zu, und Nilson[3] brachte durch seine zahlreichen Untersuchungen besonders der Doppelsalze der seltenen Erdmetalle noch weitere Stützen für die Ansicht von Mendelejeff. Seit der, durch Hillebrand[4] in Bunsen's Laboratorium ausgeführten Bestimmung der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, durch welche, was das Cer anbelangt, die von Mendelejeff gefundene Zahl bestätigt wurde, nehmen die meisten Chemiker, besonders auch Marignac,[5] die neuen Atomgewichte als richtig an.

Was die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System anbelangt, kommt Mendelejeff[6] zu dem Schlusse, dass das Cer mit dem Atomgewicht von circa 140 in der IV. Gruppe, 8. Reihe seinen Platz findet, uud stellt zahlreiche Beweisgründe auf, denen Rammelsberg[7] später beistimmt. Über die Stellung des Lanthans und Didyms im System ist aber Mendelejeff im Zweifel.

Mehrere Chemiker haben ihre Ansicht über die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System geäussert.

Lothar Meyer[8] stellt das Cerium (Ce = 137) in die dritte Gruppe, das Lanthan (La = 139) in die vierte, und das Didym (Di = 147) in die sechste. Später[9] stellt derselbe Gelehrte alle

---

[1] Mendelejeff, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1870. 445.
[2] Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) XXI. 203.
[3] Nilson, Deutsche Ges. Ber. VIII. 655, IX. 1056 u. 1142.
[4] Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.
[5] Marignac, Ann. chim. phys. (5) XIV. (1878) 247.
[6] Mendelejeff, a. a. O. ferner Lieb. Ann. CLXVIII. 45.
[7] Rammelsberg, Berliner Berichte. IX. 1580.
[8] L. Meyer, Moderne Theorien. 3. Aufl. 293.
[9] L. Meyer, Moderne Theorien, 4. Aufl. 138.

drei Elemente mit den Atomgewichten La = 139, Di = 140 und Ce = 141 in die dritte Gruppe.

Cleve[1] lässt das Lanthan (La = 139) nach dem Baryum folgen, und so würde es in die dritte Gruppe zu stehen kommen.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte vor mehreren Jahren die Vermuthung ausgesprochen,[2] dass das Lanthan in die dritte und das Cer in die vierte Gruppe zu stehen kommt. In Betreff des Didyms hatte er zuerst zu begründen versucht, dass sich dasselbe Elementen der fünften Gruppe anschliesst. (Siehe weiter unten.) Die Stellung der drei Elemente in der 8. Reihe würde demnach wie folgt ausgedrückt werden:

III	IV	III—V
La	Ce	Di
139	141·6	147.

Die nachfolgende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, um die Ceritmetalle mit Rücksicht auf das periodische System der Elemente zu studiren, die Richtigkeit der obigen Ansichten zu prüfen und Thatsachen zur Ermittlung der definitiven Stellung dieser drei Elemente im System aufzufinden.

A. Allgemeines über Cerituntersuchung.

Darstellung des Materials.

Dieselbe geschah im Wesentlichen nach der von Bunsen[3] zur Beschaffung des Materials für seine spectralanalytischen Versuche angewandten Methode. Ich hatte die seltene Gelegenheit, diese Trennungsmethode im Winter 1878 unter der Leitung von Herrn Professor Bunsen zu wiederholen, und erwähne dankbar der anhaltenden Unterstützung, der Beihilfe und vieler praktischen Winke, deren ich mich von Seite meines hochgeschätzten Lehrers zu erfreuen hatte, und ohne die es mir niemals möglich gewesen wäre, an die Bearbeitung eines so schwierigen Gegenstandes zu denken.

---

[1] Cleve, Bihang till k. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. 2. 93.

[2] Brauner, Chem. Listy (Chemische Blätter) 1877. 34. — Berl. Ber. XI. 872

[3] Bunsen, Pogg. Ann. CLV. 375.

Gehalt des Cerits an Ce-, La-, Di-Oxyd.

Aus 750 Grm. Cerit erhielt ich 400 Grm. rohe „Ceritoxyde“ (= 54·7 p. C.) und aus diesen nach völliger Abscheidung des Ceriums 150 Gramm. (= 20 p. C.) eines Gemenges von Lanthan und Didymoxyd. Die letztere Zahl ist grösser, als die bisherigen Analysen von Rammelsberg, Hermann und Kjerulf[1] ergeben haben. Neben den Resultaten der angeführten Forscher führe ich den von mir in 100 Theilen der Ceritoxyde gefundenen Gehalt an:

	Hermann	Kjerulf	Rammelsberg	Brauner
Ce_2O_3	89·2	87·4	89·4	48·4
La_2O_3 . . .	10·8	12·6	10·6	25·4
Di_2O_3 . . .				26·2
	100·0	100·0	100·0	100·0

Erk[2] fand schon früher, dass die „Ceritoxyde“ zur Hälfte aus Ceroxyd, zur Hälfte aus Lanthan- und Didymoxyd bestehen. Zu demselben Resultate ist kürzlich auch Stolba gelangt.

Princip der Analyse. Ich verfuhr ähnlich wie König[3] bei der Analyse des Gadolinits von Ytterby in Bunsen's Laboratorium (1865).

Eine gewogene Menge der stark geglühten Oxyde wurde in einem dickwandigen Glaskölbchen mit Jodkalium und Salzsäure erhitzt, und das freigewordene Jod nach der Methode von Bunsen bestimmt.

Probe = 0·9969 Grm.; $a = 0{\cdot}004674$ Grm.; $n = 2$; $t = 52{\cdot}0$; $t' = 24{\cdot}7$; Sauerstoff $= \frac{O}{J_2} = a(nt = t') = 2{\cdot}345$ p. C. Da 16 Theile Sauerstoff 331·2 Ce_2O_3 repräsentiren, so ergibt sich der Gehalt der Oxyde an Ce_2O_3 zu 48·4 p. C., und an $La_2O_3 + Di_2O_3$ zu 51·6 p. C. Die Menge des Di_2O_3 wurde durch Vergleich des Absorptionsspectrums der Lösung der Sulfate mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Didymsulfat ermittelt, und ergab

[1] Siehe Rammelsberg, Mineralchemie, unter „Cerit“.
[2] Erk, Zeitschr. f. Chem. N. F. VII. 114.
[3] König, siehe Bahr u. Bunsen, Lieb. Ann. CXXXVII. 1.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.

Von Dr. **Bohuslav Brauner** aus Prag,
Mitglied des Owens College, Manchester.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1881.)

Erste Abtheilung.

Experimenteller Theil.

Historische Einleitung.

Die Chemie der seltenen Erdmetalle hat in der letzten Zeit, in Folge mehrerer, rasch aufeinander kommenden Entdeckungen neuer Elemente, auch bei jenen Chemikern ein lebhafteres Interesse erregt, welche sonst diesem schwierigen Gebiete der anorganischen Chemie keine besondere Aufmerksamkeit zu widmen pflegen. Aber selbst Diejenigen, welche mit der Chemie der seltenen Erden näher vertraut sind, können es nicht leugen, dass die klassischen Untersuchungen von Berzelius, Mosander, Marignac, Bunsen, Rammelsberg, Hermann u. A., zwar ein ungemein reichhaltiges Material ergeben, und viele Punkte der Chemie der seltenen Erdmetalle aufgeklärt haben, dass es aber trotzdem lange Zeit schwer war, diese Thatsachen nicht nur in eine systematische Beziehung zu einander zu bringen, sondern auch das Verhältniss dieser Elemente zu den übrigen zu ermitteln. Die seltenen Erdmetalle und ihre Verbindungen wurden bekanntlich im Gegensatz zu denen der übrigen Elemente gewissermassen als Ausnahmen betrachtet, und fanden nur in den Elementen der Magnesiumgruppe einige Analogie.

Einen sehr bedeutenden Schritt gegen das oben erwähnte Ziel hin that Mendelejeff[1] im Jahre 1870 und 1871. Dieser Forscher kam bei der Aufstellung des periodischen Gesetzes der

[1] Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. VIII. 133.

Elemente in seiner jetzigen Form zu der Ansicht, dass die Elemente der seltenen Erden nur nach Abänderung ihrer bisherigen Atomgewichte sich in das System der Elemente einreihen lassen. Dies ist bei den meisten von ihnen durch Multiplication mit $^3/_2$ zu erreichen.

Um sich von der Richtigkeit dieser neuen Ansicht zu überzeugen, ermittelte Mendelejeff[1] die specifische Wärme des metallischen Ceriums, und die erhaltene Zahl sprach zu Gunsten jener Veränderung.

Später stimmte auch Cleve[2] Mendelejeff's Auffassung zu, und Nilson[3] brachte durch seine zahlreichen Untersuchungen besonders der Doppelsalze der seltenen Erdmetalle noch weitere Stützen für die Ansicht von Mendelejeff. Seit der, durch Hillebrand[4] in Bunsen's Laboratorium ausgeführten Bestimmung der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, durch welche, was das Cer anbelangt, die von Mendelejeff gefundene Zahl bestätigt wurde, nehmen die meisten Chemiker, besonders auch Marignac,[5] die neuen Atomgewichte als richtig an.

Was die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System anbelangt, kommt Mendelejeff[6] zu dem Schlusse, dass das Cer mit dem Atomgewicht von circa 140 in der IV. Gruppe, 8. Reihe seinen Platz findet, uud stellt zahlreiche Beweisgründe auf, denen Rammelsberg[7] später beistimmt. Über die Stellung des Lanthans und Didyms im System ist aber Mendelejeff im Zweifel.

Mehrere Chemiker haben ihre Ansicht über die Stellung der Ceritmetalle im periodischen System geäussert.

Lothar Meyer[8] stellt das Cerium (Ce = 137) in die dritte Gruppe, das Lanthan (La = 139) in die vierte, und das Didym (Di = 147) in die sechste. Später[9] stellt derselbe Gelehrte alle

---

[1] Mendelejeff, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1870. 445.
[2] Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) XXI. 203.
[3] Nilson, Deutsche Ges. Ber. VIII. 655, IX. 1056 u. 1142.
[4] Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.
[5] Marignac, Ann. chim. phys. (5) XIV. (1878) 247.
[6] Mendelejeff, a. a. O. ferner Lieb. Ann. CLXVIII. 45.
[7] Rammelsberg, Berliner Berichte. IX. 1580.
[8] L. Meyer, Moderne Theorien. 3. Aufl. 293.
[9] L. Meyer, Moderne Theorien, 4. Aufl. 138.

drei Elemente mit den Atomgewichten La = 139, Di = 140 und Ce = 141 in die dritte Gruppe.

Cleve[1] lässt das Lanthan (La = 139) nach dem Baryum folgen, und so würde es in die dritte Gruppe zu stehen kommen.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte vor mehreren Jahren die Vermuthung ausgesprochen,[2] dass das Lanthan in die dritte und das Cer in die vierte Gruppe zu stehen kommt. In Betreff des Didyms hatte er zuerst zu begründen versucht, dass sich dasselbe Elementen der fünften Gruppe anschliesst. (Siehe weiter unten.) Die Stellung der drei Elemente in der 8. Reihe würde demnach wie folgt ausgedrückt werden:

III	IV	III—V
La	Ce	Di
139	141·6	147.

Die nachfolgende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, um die Ceritmetalle mit Rücksicht auf das periodische System der Elemente zu studiren, die Richtigkeit der obigen Ansichten zu prüfen und Thatsachen zur Ermittlung der definitiven Stellung dieser drei Elemente im System aufzufinden.

A. Allgemeines über Cerituntersuchung.

Darstellung des Materials.

Dieselbe geschah im Wesentlichen nach der von Bunsen[3] zur Beschaffung des Materials für seine spectralanalytischen Versuche angewandten Methode. Ich hatte die seltene Gelegenheit, diese Trennungsmethode im Winter 1878 unter der Leitung von Herrn Professor Bunsen zu wiederholen, und erwähne dankbar der anhaltenden Unterstützung, der Beihilfe und vieler praktischen Winke, deren ich mich von Seite meines hochgeschätzten Lehrers zu erfreuen hatte, und ohne die es mir niemals möglich gewesen wäre, an die Bearbeitung eines so schwierigen Gegenstandes zu denken.

---

[1] Cleve, Bihang till k. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. 2. 93.

[2] Brauner, Chem. Listy (Chemische Blätter) 1877. 34. — Berl. Ber. XI. 872

[3] Bunsen, Pogg. Ann. CLV. 375.

Gehalt des Cerits an Ce-, La-, Di-Oxyd.

Aus 750 Grm. Cerit erhielt ich 400 Grm. rohe „Ceritoxyde“ (= 54·7 p. C.) und aus diesen nach völliger Abscheidung des Ceriums 150 Gramm. (= 20 p. C.) eines Gemenges von Lanthan und Didymoxyd. Die letztere Zahl ist grösser, als die bisherigen Analysen von Rammelsberg, Hermann und Kjerulf[1] ergeben haben. Neben den Resultaten der angeführten Forscher führe ich den von mir in 100 Theilen der Ceritoxyde gefundenen Gehalt an:

	Hermann	Kjerulf	Rammelsberg	Brauner
Ce_2O_3	89·2	87·4	89·4	48·4
La_2O_3 . . .	10·8	12·6	10·6	25·4
Di_2O_3 . . .				26·2
	100·0	100·0	100·0	100·0

Erk[2] fand schon früher, dass die „Ceritoxyde“ zur Hälfte aus Ceroxyd, zur Hälfte aus Lanthan- und Didymoxyd bestehen. Zu demselben Resultate ist kürzlich auch Stolba gelangt.

Princip der Analyse. Ich verfuhr ähnlich wie König[3] bei der Analyse des Gadolinits von Ytterby in Bunsen's Laboratorium (1865).

Eine gewogene Menge der stark geglühten Oxyde wurde in einem dickwandigen Glaskölbchen mit Jodkalium und Salzsäure erhitzt, und das freigewordene Jod nach der Methode von Bunsen bestimmt.

Probe = 0·9969 Grm.; $a = 0{\cdot}004674$ Grm.; $n = 2$; $t = 52{\cdot}0$; $t' = 24{\cdot}7$; Sauerstoff $= \frac{O}{J_2} = a(nt = t') = 2{\cdot}345$ p. C. Da 16 Theile Sauerstoff 331·2 Ce_2O_3 repräsentiren, so ergibt sich der Gehalt der Oxyde an Ce_2O_3 zu 48·4 p. C., und an $La_2O_3 + Di_2O_3$ zu 51·6 p. C. Die Menge des Di_2O_3 wurde durch Vergleich des Absorptionsspectrums der Lösung der Sulfate mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Didymsulfat ermittelt, und ergab

[1] Siehe Rammelsberg, Mineralchemie, unter „Cerit“.
[2] Erk, Zeitschr. f. Chem. N. F. VII. 114.
[3] König, siehe Bahr u. Bunsen, Lieb. Ann. CXXXVII. 1.

$Di_2O_3 = 26{\cdot}2$ p. C. Aus der Differenz ergibt sich das La_2O_3 zu 25·4 p. C.

Kritik der bisherigen Trennungsmethoden.

Es ist bisher unmöglich, Cer, Lanthan und Didym voneinander quantitativ zu trennen, und desshalb sind die, bei den obigen Analysen verwendeten directen Methoden nothwendiger Weise nicht frei von Fehlern.

Hermann[1] extrahirte das Gemisch der Oxyde mit verdünnter Salpetersäure, und nahm den ungelösten Theil als Ceroxyd an. Ich habe mich mit Hilfe des Absorptions- und des Funkenspectrums des so dargestellten „Ceroxyds" überzeugt, dass es noch bedeutende Mengen Lanthan- und Didymoxyd erhält, denn das Ceroxyd besitzt die Eigenschaft, nach starkem Glühen der, aus einer Lösung von Cer, Lanthan und Didym gefällten Oxalate, die Oxyde der letzteren zwei Metalle theilweise in unlöslichen Zustand zu überführen.

Rammelsberg[2] versuchte die drei Oxyde in ähnlicher Weise durch Auskochen mit Chlorammonium zu trennen, musste aber einen höheren Gehalt an Ceroxydul finden, da bei dem von ihm benutzten Verfahren ebenfalls Lanthan- und Didymoxyd beim Ceroxyd zurückbleibt. Schon früher fand Berlien,[3] dass ein so bereitetes Ceroxyd noch Didymoxyd enthält.

Die von Kjerulf[4] benutzte Methode (Elementaranalyse der Oxalate) wurde von Bunsen[5] als unzureichend erkannt, denn Bunsen fand, dass der durch Kochen des basischen Cersulfats mit Oxalsäure erhaltene Niederschlag, nicht normales, sondern basisches Oxalat vorstellt.

B. Über das Certetrafluorid.

Nimmt man für das Cerium die ihm von Mendelejeff zuertheilte Stellung im periodischen System an, so muss dasselbe ein Tetrafluorid bilden. Mendelejeff[6] bemerkt darüber: „Es

---

[1] Hermann, J. p. Chem. LXXXII. 406.

[2] Rammelsberg, Pogg. Ann. CVII. 631.

[3] E. Berlien, Über die Trennung der Ceritoxyde. Dissertation Göttingen 1864. S. 20.

[4] Kjerulf, J. pr. Chem. LX. 282; Ann. Pharm. LXXXVI. 265.

[5] Bunsen, Ann. Pharm. CV. 50.

[6] Mendelejeff, Lieb. Ann. CLXVIII. 56. Anmerkung.

lässt sich ein beständigeres CeF_4 voraussetzen wie MnF_4; dasselbe wird wahrscheinlich ähnliche Doppelsalze wie Zr, Th, liefern".

Darstellung des Certetrafluorids. Die Darstellung dieses noch unbekannten Körpers ist, abgesehen von der Beschaffung des reinen Materials, mit einiger Schwierigkeit verbunden, denn, bekanntlich ist das Ceroxyd in Flusssäure unlöslich, und selbst „das durch Fällen des salpetersauren Ceroxyds mit Alkalien dargestellte Hydrat löst sich nicht in Fluorwasserstoffsäure".[1] Da aber ein solches Hydrat nicht rein ist, sondern basisches Nitrat beigemengt enthält, so ging ich bei dem Versuche das Cerfluorid darzustellen, von reinem Ceroxydhydrat aus.

Das durch viermal wiederholte Auflösung und Fällung als basisches Sulfat erhaltene Product wurde zunächst in das Hydroxyd verwandelt. Das Hydroxyd wurde in Kalilauge suspendirt, mit Chlor oxydirt, und dieses Verfahren nach Auflösen des Niederschlages mehrere Mal wiederholt. Im Filtrat nach dem letzten Product waren keine Spuren einer fremden Erde mehr zugegen. Die salzsaure Lösung des Hydroxyds zeigte im elektrischen Funken das Spectrum des Ceriums frei von fremden Linien. (Siehe Tafel, Fig. IV.) Der Niederschlag zeigte nach freiwilligem Eintrocknen die Zusammensetzung $Ce_2O_4 + 3H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ce_2O_4	86·5	85·4
$3H_2O$	13·5	14·6
	100·0	100.0

Das Ceroxydhydrat löst sich in wässeriger Flusssäure unter Freiwerden von Wärme leicht auf. Die entstehende bräunlich gelbe Masse wurde zum Vertreiben von überschüssiger Flusssäure längere Zeit am Wasserbade erhitzt, der spröde Rückstand pulverisirt und nochmals getrocknet.

Analyse. Zur Analyse wurde das Salz mit einem grossen Überschuss von kohlensaurem Natronkali längere Zeit geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgekocht und das zurückbleibende Ceroxyd geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit Chlorcalcium-

[1] Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. II. 1. 508.

lösung gefällt, der Niederschlag einige Zeit am Wasserbade digerirt und noch heiss filtrirt, was im Gegensatz zu der gewöhnlichen Verfahrungsweise rasch und ohne Verlust vor sich geht, und der Niederschlag nach Glühen und Behandeln mit Essigsäure als Fluorcalcium gewogen.

Zur Wasserbestimmung wurde das Salz in einer Bunsen'schen Röhre, deren engere Öffnung mit Glaswolle lose verstopft war, mit ganz trockenem überschüssigem Natriumcarbonat gemischt, im Luftstrome erhitzt, und das entweichende neutral reagirende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen.[1]

Das Salz besitzt die Zusammensetzung $CeF_4 + H_2O$.

I. 0·7948 Salz ergaben 0·5932 CeO_2 und 0·5061 CaF_2.
II. 0·7436 ergaben 0·0537 H_2O.

	Für $CeF_4 + H_2O$ berechnet	Gefunden		
		I	II	III
Ce	60·00.....	60·83	—	60·49
F_4	32·34.....	31·02	—	—
H_2O	7·66.....	—	7·22	—
	100·01			

Verhalten beim Erhitzen. Beim gelinden Erhitzen verliert das Salz sein Wasser und ein Viertel seines Fluorgehaltes, wobei es sich vorübergehend gelblich färbt. Das zurückbleibende weisse Pulver besteht im Wesentlichen aus Certrifluorid CeF_3 und sein Gewicht beträgt 86·31 p. C. während die Gleichung:

1) $2CeF_4 . H_2O = 2CeF_3 + 2HF + O + H_2O$ oder
2) $CeF_4 . H_2O = CeF_3 + F + H_2O$

84·26 p. C. verlangt.

Bei anhaltendem heftigem Glühen über dem Gebläse bei Luftzutritt hinterbleibt reines Ceroxyd:

3) $2\,CeF_3 + 3H_2O + O = 2\,CeO_2 + 6HF$.

[1] Durch dieses einfache Verfahren lässt sich das Wasser in vielen Salzen, die beim Erhitzen einen Theil der Säure verlieren, genau bestimmen.

0·4170 Substanz hinterliessen bei gelindem Glühen 0·3579 CeF_3, bei heftigem Glühen 0·3095 $CeO_2 = 74·22$ p. C. Die berechnete Menge ist 73·62 p. C. Ce gefunden = 60·49 (Analyse III).

Das Certetrafluorid enthält ein Atom Fluor weniger fest an das Cerium gebunden, als die übrigen drei Atome, und daraus erklärt sich, dass es aus einer Lösung von Jodkalium freies Jod ausscheidet, etwa nach der Gleichung:

$$CeF_4 + KJ = CeF_3 + KF + J.$$

Das beim Erhitzen entweichende Gasgemenge besteht aus Wasser, Fluorwasserstoff und einem Gas, welches einen an den des Chlors und der unterchlorigen Säure lebhaft erinnernden Geruch besitzt, und aus Jodkalium freies Jod ausscheidet. Es wäre demnach möglich, dass die Zersetzung durch Hitze nach den obigen Gleichungen 1) und 2) zugleich verläuft und, dass das Gas etwas freies Fluor beigemengt enthält. Dies zu entscheiden, sowie die Frage, ob sich das Gas in irgend einer Weise isoliren lässt, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Ältere Angaben über das Certetrafluorid. Es wäre möglich, dass bereits Berzelius[1] das Cerfluorid unter den Händen gehabt hat; doch hat er es weder analysirt, noch seine wahre Zusammensetzung erkannt. Er erhielt es „durch Doppelzersetzung als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver".

Auch wird gewöhnlich angegeben, dass das Certetrafluorid in der Natur mineralisch als Fluocerit vorkommt; doch ist es keineswegs nachgewiesen, dass das Mineral die Zusammensetzung CeF_4 besitzt. Die einzig bekannte Analyse desselben wurde von Berzelius[2] im Jahre 1819 ausgeführt, und er fand, dass es 82·64 p. C. Ceroxyd und 1·12 p. C. Yttererde liefert. Abgesehen davon, dass man zu jener Zeit weder das Lanthan, noch das Didym kannte, möchte ich nur bemerken, dass selbst die procentische Zusammensetzung des Ceroxyds damals unbekannt war (man hielt es für Ce_2O_3), und desshalb Berzelius bei

---

[1] Berzelius, Gmelin's Handbuch. II. I. 520.

[2] Berzelius, Dana's System of Mineralogy 126. aus Afhandlingar. V. 56.

der Berechnung der Analyse zu der richtigen Formel nicht gelangen konnte. Berzelius hielt den Fluocerit für $CeF + Ce_2F_3$, welche Formel man jetzt etwa durch CeF_4 ausdrücken könnte, wie es manche Forscher wirklich thun. Im Gegensatz dazu betrachten es die Herren Kraut und Cleve in Gmelin's Handbuch[1] als Ce_2F_6.

Bei dem Versuch, aus der Analyse von Berzelius eine Formel zu berechnen, fand ich, dass nach Abzug des Yttriums als Y_2F_6 der von Berzelius gefundene Gehalt für beide folgenden Formeln stimmt:

	Berechnet für $Ce_2F_6 + 2\,CeF_4$	Berechnet für $Ce_2F_6 + H_2O$	Aus Berzelius' Analyse umgerechnet:
Ce =	68·10	68·12	68·34

Die Formel $Ce_2F_6 + H_2O$ scheint vorläufig wahrscheinlicher zu sein, da der Fluocerit beim Erhitzen flusssäurehaltiges Wasser liefert. Die Formeln CeF_4 oder $CeF_4 + xH_2O$ lassen sich aus der Analyse keineswegs ableiten, da der Gehalt an Cer viel höher ist, als solchen Formeln entsprechen würde.

Doppelsalz des Certetrafluorids.

Darstellung. Frischgefälltes Ceroxydhydrat wurde mit einer Lösung von Kaliumhydrofluorid gelinde erwärmt, das unlösliche, beinahe weisse Pulver abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Analyse. Die Bestimmung des Ceriums, Fluors und des Wassergehaltes wurde genau wie oben ausgeführt. Zur Bestimmung des Ceriums und Kaliums wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure abgedampft. Die tief orangerothe Farbe des Products liefert den Beweis, dass das Fluorid der höheren Oxydationsstufe des Cers entspricht. Das Cer wurde nach Fällen mit Ammoniak und Oxalsäure als Bioxyd gewogen, das Kalium als Kaliumsulfat.

I. 0·6903 Substanz gaben 0·3585 CeO_2 und 0·3013 K_2SO_4
II. 0·7738 „ „ 0·4016 CeO_2 „ 0·3333 K_2SO_4

[1] A. a. O.

III. 0·6538 Substanz gaben 0·3481 CeO_2 und 0·4341 CaF_2
IV. 0·8059 „ „ 0·4303 CeO_2 „ 0·5348 CaF_2
V. 0·7972 „ „ 0·0423 H_2O.

	Berechnet für $3KF.2CeF_4+2H_2O$	Gefunden I	II	III	IV	V
K	= 18·17	19·61	19·33	—	—	—
Ce	= 43·79	42·39	42·31	43·39	43·25	—
F	= 32·45	—	—	32·32	32·33	—
H_2O	= 5·59	—	—	—	—	5·31
	100·00					

Das Salz ist $3KF.2CeF_4+2H_2O$ und die Abweichungen (z. B. der höhere Kaligehalt) lassen sich durch die Anwesenheit von etwas Mutterlauge bei den Krystallen, sowie die Schwierigkeit der Analyse erklären.

Eigenschaften. Das Salz stellt ein gelblichweisses, in Wasser unlösliches Pulver vor. Bei stärkster Vergrösserung lassen sich an den Kryställchen Formen unterscheiden, die wahrscheinlich Combinationen des Würfels mit Oktaëder sind; doch waren die Krystalle zu klein zur Prüfung im polarisirten Lichte.

Durch Mangel an reinem Material bin ich vorläufig verhindert gewesen, die Darstellung von löslichen Doppelfluoriden zu versuchen, an welchen sich die Krystallformen messen liessen.

C. Über das Didymsuperoxyd.

Geschichte desselben und Ansichten über seine Zusammensetzung.

Schon Mosander, der Entdecker des Didym, beobachtete vor 40 Jahren, dass das beim schwachen Glühen erhaltene Didymoxyd zuweilen braune Farbe besitzt. Marignac[1] untersuchte, besonders im Jahre 1853, diesen Gegenstand ausführlich, konnte aber ein höheres braunes Oxyd von bestimmter Zusammensetzung nicht erhalten. Der Mehrgehalt des höheren Oxyds an

[1] Marignac. Ann. chim. phys. (3) XXXVIII. 148.

Sauerstoff gegenüber dem niederen betrug von 0·32 bis 0·88 p. C. Später fand Hermann[1] 0·446 p. C. Sauerstoff, und Zschiesche[2] 0·35 p. C.

Im Jahre 1874 hatte Frerichs[3] in einer vorläufigen Mittheilung ein neues höheres Oxyd des Didyms beschrieben, welchem die Formel Di_2O_3 zukommen sollte, wenn das niedere Oxyd DiO und Di″ = 96 ist. Im Jahre 1878 haben Frerichs und Smith[4] angegeben, dass es ihnen durch sechsstündiges Erhitzen von, durch Glühen des Nitrats oder Oxalats bereitetem Didymoxyd im Sauerstoffstrome, gelungen ist, ein Superoxyd von der Formel Di_4O_9 (Di = 144) zu erhalten, welches auf 100 Di_2O_3 7·13 überschüssigen Sauerstoff enthält.

Lothar Meyer[5] betrachtet die Formel Di_4O_9 für zweifelhaft.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte schon im Jahre 1877 (vergl. oben, Einleitung) die Vermuthung ausgesprochen, dass der höheren Oxydationsstufe des Didyms in reinem Zustande wahrscheinlich die Formel Di_2O_5 zukäme. Sowie sich das Lanthan mit La_2O_3 an die dreiwerthigen, und das Cer mit Ce_2O_4 an das Zirkonium, Thorium und andere vierwerthige Elemente im periodischen System anschliesst, so könnte man das Didym mit Di_2O_5 als Analogon von Vanadium, Niob, Tantal und Bismuth ansehen. Diese Ansicht suchte ich in einer im Juni 1877 gelesenen, und an der oben angeführten Stelle abgedruckten Abhandlung näher zu begründen.

Über die wahrscheinliche Zusammenzetzung des Didymsuperoxyds haben noch andere Chemiker ihre Ansicht ausgesprochen. So Professor Cleve,[6] welcher mir seine Abhandlung über das Didym freundlichst zuschickte, worin er das Peroxyd als DiO_2, analog dem Ceroxyd CeO_2 betrachtet. Später stimmte auch Nilson[7] der Ansicht des erwähnten Forschers zu. In

---

1 Hermann, Journ. pr. Chem. LXXXII. 385.
2 Zschiesche, Journ. pr. Chem. CIV. 74.
3 Frerichs, Berl. Ber. VII. 798.
4 Frerichs und Smith. Lieb. Ann. CXCI. 331.
5 Lothar Meyer, Mod. Theorien. 3. Aufl. 322.
6 Cleve, Bihang till k. Sv. Akad. etc. Bd. 2. Nr. 12. S. 38.
7 Nilson, Berl. Ber. VIII. 655.

Fehling's Handwörterbuch [1] wird das Didymsuperoxyd ebenfalls als DiO_2 angesehen.

Mendelejeff[2] äussert sich darüber: „Ist es Di_2O_5, so muss man das Didym in die 8. Reihe, V. Gruppe stellen." Augenscheinlich ist jedoch Mendelejeff im Zweifel über die Natur des fraglichen Oxyds, da er ihm auf derselben Seite auch die Formel DiO_2 gibt, und auf S. 1079 bemerkt, dass er von der oben angenommenen Stellung des Didyms keineswegs überzeugt ist, sondern vermuthet, dass ihm die Stellung IV. Gruppe, 10. Reihe zukommt.

Cleve[3] wiederholte die Versuche von Frerichs und Smith und äussert sich darüber wie folgt: „Das braune Didymsuperoxyd soll nach Frerichs und Smith Di_4O_9 sein. Ich habe die Versuche der Verfasser wiederholt, konnte aber kein solches Oxyd darstellen. Das braune Oxyd verlor beim Glühen im Wasserstoffgas nur 0·98 p. C. Sauerstoff."

Angesichts dieser, einander widersprechenden Ansichten, schien es mir der Mühe nicht unwerth zu sein, den Gegenstand einer eingehenden experimentellen Untersuchung zu unterwerfen, und vor Allem die Richtigkeit meiner eigenen Vermuthung über die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds zu prüfen. Da aber die Existenz eines Superoxyds von 7% Sauerstoffgehalt durch eine der ersten Autoritäten auf dem Gebiete der seltenen Erden geleugnet war, so stellte sich meine Aufgabe als eine sehr schwierige heraus. Und in der That begegnete ich bei meinen Versuchen zahlreichen Schwierigkeiten, sowohl in Bezug auf die Beschaffung von reinem Material, als auch bei Auffinden einer brauchbaren Methode zur Darstellung von reinem Didymsuperoxyd.

Bereitung des Materials. Dazu dienten die nach Ausscheidung des schwefelsauren Lanthans erhaltenen Mutterlaugen. Aus denselben wurde nach einer langen Reihe von Krystallisationen Didymsulfat in grossen Krystallen erhalten. Die Krystallisation führt rascher zum Ziele, wenn man dieselbe nach Mosander's ursprünglicher Vorschrift bei Gegenwart von

---

[1] Handw. der Chemie von v. Fehling. Bd. II. 968.

[2] Mendelejeff, Grundlagen der Chemie. III. Aufl. S. 936.

[3] Cleve, Berl. Ber. XI. 910.

Vitriolöl ausführt, als wenn man nur mit neutralen Lösungen operirt. Das so dargestellte Product ist aber bei Weitem noch nicht rein.

Es fehlte mir jedoch an einer passenden Methode zur Darstellung von reinen Didympräparaten in etwas grösserer Menge, denn selbst zu den ausgezeichneten Methoden von Bunsen[1] oder Cleve[2] reichte mein Material nicht aus.

Nach zahlreichen Versuchen führte das folgende, allerdings höchst umständliche Verfahren zum Ziele.

Wasserfreies Didymsulfat wurde in viel Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und durch Zutröpfeln einer Lösung von Oxalsäure (aus einer Glashahnbürette) beinahe alles Didym ausgefällt. Vor der Filtration wurde der Niederschlag mit der Lösung noch längere Zeit digerirt. Dieses Verfahren wurde sowohl mit den erhaltenen Niederschlägen, als auch mit den abfallenden Lösungen noch sehr oft wiederholt, wobei immer eine kleinere Menge Oxalsäure zur Verwendung kam. Endlich erhielt ich gegen 2 Grm. eines Didymoxyds, welches von allen fremden Erden frei war, und dessen chlorwasserstoffsaure Lösung ein Funkenspectrum lieferte, wie man es auf der beigefügten Tafel, Fig. VI abgebildet sieht.

Vom Cerit ausgehend gelangt man zu diesem Resultat erst nach einer Arbeit von mehreren Monaten.

Bestimmung des Atomgewichts. Das reine Material benutzte ich zur Bestimmung des Atomgewichts des Didyms, da über das letztere mehrere von einander abweichende Angaben vorliegen. Ich trachtete besonders, selbst die, von der Hygroscopicität der gewogenen Substanz herrührenden kleinen Fehler, denen Nilson[3] bei der Atomgewichtsbestimmung des Ytterbiums begegnete, zu vermeiden.

Das reine Oxalat wurde durch starkes Glühen im doppelten Platintiegel, wobei der innere Tiegel auch bei anhaltendem Glühen sein Gewicht nicht ändert, in das Oxyd verwandelt, das letztere in destillirter verdünnter Salpetersäure vorsichtig auf-

---

[1] Bunsen, Pogg. Ann. CLV. 375.
[2] Cleve, Bihang etc. II. S. 34.
[3] Nilson, Berl. Berichte. XIII. 1433, Anm.

gelöst, und nach Zusatz der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Vertreiben des Wassers geschah durch Erhitzen des Öhrs vom Tiegeldeckel; zum Verjagen der kleinen Menge überschüssiger Schwefelsäure kann das Salz einige Zeit bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Nach dem Versuche erwies es sich als vollständig löslich in Wasser.

Zu den Wägungen benutzte ich eine Oertling'sche Wage, welche mir Herr Professor Roscoe freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Bei Beobachtung der Schwingungen mit dem Teleskop konnte man noch $^1/_{100}$ Mgrm. mit einiger Sicherheit ablesen. Der benutzte Gewichtssatz war mit Hilfe derselben Wage genau calibrirt. Zur Wägung des Tiegels diente ein Bunsen'sches Wägefläschchen von dünnem Glas und als Gegengewicht diente ein mit Platin (oder auch Silber) tariirtes Gläschen von gleichem Volum. Das Gewicht solcher Glasgefässe, wenn sie sehr hygroskopische Substanzen, wie Didymsulfat, im offenen Tiegel enthalten, ändert sich selbst nach mehreren Stunden nicht, und zu gleicher Zeit sind die Wägungen auf luftleeren Raum reducirt. Der totale Wägungsfehler war nur $\pm$ 0·00011 Grm.

Versuch	Gewogene Erde	Gebildetes Sulfat	Procente im Sulfat an Di_2O_3	an SO_3	Atomgewicht des Didyms
I.	0·82867	1·41228	58·676	41·324	146·545
II.	0·82183	1·40050	58·681	41·319	146·581
III.	1·18879	2·02473	58·685	41·315	146·604
		Mittel:	58·6806	41·3194	146·5766

Die als Atomgewicht des reinen Didyms sich ergebende Zahl 146·58 (O = 16, S = 32·074) fällt zusammen mit der von Nilson und Pettersson[1] unlängst gefundenen: Di = 146·5. Für H = 1, O = 15·96 ist Di = 146·18.

[1] Nilson und Pettersson. Berl. Ber. XIII. 1459. Taf. S. 1461.

Versuche zur Darstellung des Superoxyds.

Da ich erst nach vielen vergeblichen Versuchen zum Ziele gekommen bin, so erlaube ich mir bei der Beschreibung derselben etwas ausführlicher zu sein, um ein Urtheil über die Glaubwürdigkeit der Resultate zu gestatten, und Diejenigen, welche meine Versuche etwa wiederholen wollten, auf die zahlreichen Schwierigkeiten des Gegenstandes aufmerksam zu machen.

1. Nach Frerichs und Smith. Der Versuch wurde genau nach der Angabe der Verfasser wiederholt. Ich bezeichne als „Peroxyd-Sauerstoff" diejenige Menge, welche 100 Theile Di_2O_3 bei der Oxydation aufnehmen.

	Peroxyd	Oxyd	Peroxyd-Sauerstoff
1.	0·2412	0·2383	1·22
2.	0·3863	0·3759	2·77
3.	0·2017	0·1974	2·18
4.	0·0613	0·0592	3·55

Nach Frerichs und Smith sollte diese Zahl 7·13 betragen Durch diese Versuche wurde zunächst die Beobachtung von Cleve bestätigt, dass sich nach der Angabe der genannten Herren ein Oxyd Di_4O_9 nicht darstellen lässt.

Ich versuchte desshalb, überschüssigen Sauerstoff auf anderen Wegen in das Didymoxyd einzuführen. Zunächst aber seien hier einige schon früher von anderen Chemikern in dieser Richtung angestellte Versuche angeführt.

Hermann (l. c.) behandelte das Gemisch des Oxydes und des Superoxydes mit verdünnter Salpetersäure, konnte aber auf diese Weise im Rückstande kein sauerstoffreicheres Oxyd erhalten. Ebenso konnte Marignac (l. c.) durch Auskochen mit Salmiaklösung zu einem höheren Oxyd nicht gelangen. Auch führte Schmelzen mit Ätzkali und Kaliumchlorat zu keinem Resultat. Ebenso wird bekanntlich das Didymoxydhydrat durch Behandeln mit unterchloriger Säure (Chlor in Kalilauge) nicht in das Hyperoxyd verwandelt, sondern einfach aufgelöst. Auch das Sättigen einer Lösung des Chlorids mit Chlor, und Versetzen mit Kalihydrat, führt nicht zum Ziele.

Ich nahm mir vor, die übrigen, überhaupt noch zu Gebote stehenden Mittel zur Darstellung des Didymsuperoxyds zu verwenden.

2. Durch Elektrolyse. Eine Lösung des Acetats wurde unter Benutzung von Platinelektroden zersetzt. Es erfolgte nur am negativen Pole eine Ausscheidung von blassrothen krystallinischen Krusten, die aber neben Didym auch Essigsäure enthielten. Ein ähnliches Product erhält man aus der Lösung des Nitrats, wobei die Flüssigkeit stark sauer wird, und auch das Sulfat verhält sich in gleicher Weise; doch scheidet sich am positiven Pole kein Superoxyd ab. Die Lösung des Sulfats erwärmt sich in Folge des Stromwiderstandes, und bei etwa 80° scheiden sich feine Nadeln des Sulfats $Di_2O_3 . 3SO_3 + 9H_2O$ aus.

	Berechnet	Gefunden
Di_2O_3	45·29	45·24
$3SO_3$	31·87	32·68
$9H_2O$	22·84	22·08
	100	100

3. Bei Gegenwart von Ceroxyd. 0·4783 Gr. stark geglühtes Didymoxyd wurde im Tiegel mit 0·5085 Ceroxydhydrat entsprechend 0·4341 CeO_2, vermischt und in Salpetersäure gelöst. Nach Eindampfen zur Trockne wurde das Gemisch bis zur Zerstörung des Nitrats geglüht, jedoch nicht zu stark. Das Gewicht des hellbraunen Rückstandes betrug 0·9464 Grm., ein Gemenge von $Di_2O_3 + Ce_2O_4$ würde 0·9124 wiegen. Da der Tiegelinhalt bei stärkerem Glühen nur Sauerstoff verlor, sich aber frei von Salpetersäure erwies, so konnte der Unterschied nur als in einer Sauerstoffzunahme bestehend angenommen werden, die auf Kosten des Didymoxyds stattgefunden hatte, denn das Ceroxyd erleidet, auf dieselbe Weise behandelt, keine Gewichtszunahme. Die Zunahme beträgt 0·0368 Gr. für 0·4783 Di_2O_3, oder 7.7 Sauerstoff auf 100 Di_2O_3. Nach starkem Glühen über dem Gebläse hinterblieben 0·9135 $Di_2O_3 + Ce_2O_4$ statt 0·9124.

Beim Behandeln des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat, gab das Oxydgemenge an dies letztere nur 0·0221 Gr. Di_2O_3 ab, während 0·4562 in einem,

sowohl in Ammoniumnitrat, wie auch in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Zustande beim Ceroxyd zurückblieben. Es scheint, dass der Rückstand aus einer Verbindung von Di_2O_3. Ce_2O_4 besteht.

4. Durch Wasserstoffsuperoxyd. Eine Lösung von neutralem reinem Didymnitrat wurde mit viel Wasserstoffsuperoxyd übersättigt, und mit verdünnter Ätzkalilösung zu schwach alkalischer Reaction versetzt. Der entstandene grünliche Niederschlag wurde rasch mit der Pumpe abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Er unterscheidet sich auf den ersten Blick von dem Hydrat des Trioxyds. In feuchtem Zustande ist er in dünnen Schichten gräulichgrün, in dicken Schichten gräulichroth. Nach Trocknen im Vacuum, Zerreiben und nochmaligem Trocknen erhält man ein weisses, ins Röthliche spielendes Pulver.

Zur Analyse wurde es in einer Bunsen'schen Röhre erhitzt und das Wasser direct gewogen. Der aus Didymsuperoxyd bestehende Rückstand löste sich in Salpetersäure unter Freiwerden von ozonhaltigem Sauerstoff auf. Nach Abscheidung des Didyms durch Ammoniak wurde im Filtrat die kleine Menge beigemengtes Kalium als Sulfat bestimmt.

0·3042 Gr. lieferten 0·0437 Wasser, 0·2313 Didymoxyd und 0·0065 Kaliumsulfat.

Die kleine Menge Kalium wurde als K_2O_2. $8H_2O$ in Abzug gebracht, doch ändert es das Resultat ganz unerheblich, in welcher Weise man dasselbe abzieht. Für den Rest ergibt sich sehr annähernd die Zusammensetzung $Di_2O_5+3H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Di_2O_3....	79·87	78·48	
O_2	7·49	8·51	(nur aus der Differenz bestimmbar).
$3H_2O$....	12·64	13·01	
	100	100	

Dieses Hydrat, welches ich bisher aus Mangel an Material nicht eingehender untersuchen konnte, ist analog den Hydraten des Lanthan- und Ceroxyds zusammengesetzt:

$$La_2O_3+3H_2O$$
$$Ce_2O_4+3H_2O$$
$$Di_2O_5+3H_2O.$$

5. Wasserfreies Didympentoxyd. Bereitung. Didymoxyd wurde in Salpetersäure gelöst, und das Nitrat in das basische Salz verwandelt. Letzteres brachte ich in gewogene Porzellanschiffchen und erhitzte es im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrome. Die Zersetzung wurde bei sehr allmälig gesteigerter Temperatur vorgenommen, und so lange fortgesetzt, bis die, bei neuerlicher Temperaturerhöhung entweichenden Gase farblos waren, und empfindliche Lackmustinctur nicht mehr rötheten. Nach völliger Umwandlung, welche eben bei beginnender dunkler Rothgluth erfolgt, hinterbleibt das Didymsuperoxyd als glänzende, in der Hitze schwarzbraune, nach Erkalten chocolatbraune poröse Masse. Nach Zerreiben wurde es wiederum einige Stunden in sehr dünnen Schichten geglüht, um eine noch anwesende Spur Salpetersäure völlig zu entfernen. Endlich wurden die Schiffchen herausgenommen, und in einem Bunsen'schen Wägeröhrchen gewogen.

Analyse. Ich begegnete grossen Schwierigkeiten, als ich die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds nach mehreren, von einander unabhängigen Methoden ermitteln wollte, denn von allen, möglicherweise anzuwendenden Methoden konnte ich nur eine einzige, und dazu noch indirecte, mit Vortheil gebrauchen.

Die jodometrische Methode von Bunsen lässt sich leider nicht verwenden, da das Peroxyd mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, eine nur viel geringere Menge Jod in Freiheit setzt, als seinem Gehalt an Superoxyd-Sauerstoff entspricht.

Auch bei der Reduction in Wasserstoff[1] erhielt ich durchwegs zu kleine Zahlen, da das reducirte Oxyd in Folge von unvollständiger Reduction (besonders bei Gegenwart einer Spur Platin aus den Gefässen), und vielleicht auch von Absorption von Wasserstoff bei weiterem Glühen im Platintiegel noch merklich an Gewicht abnimmt. Besondere Versuche haben gezeigt, dass der dadurch bedingte Fehler 1·43 bis 2·32 p. C. betragen kann.

Ebenfalls erhielt ich beim Auffangen und Wägen des dabei gebildeten Wassers durchwegs zu niedrige, selbst unter einander nicht übereinstimmende Zahlen.

---

1 Die Reduction im Wasserstoff und Bildung des Wassers fängt erst bei beginnender dunklen Rothgluth an.

Die einzig brauchbare Methode der Analyse bestand darin, den Gehalt an Superoxyd-Sauerstoff durch starkes Glühen des Peroxyds im doppelten Platintiegel zu ermitteln. Ich hatte mich zunächst überzeugt, dass das Peroxyd beim Glühen Sauerstoff, durch Entzünden eines glimmenden Holzspans nachweisbar, verliert, und dass das entweichende Gas frei von Salpetersäure ist.

Die kleinen Abweichungen der Resultate erklären sich durch einen geringen Gehalt an Feuchtigkeit oder sonstige unvermeidliche Versuchsfehler. Doch folgt aus den, in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit, dass dem Superoxyd die Formel Di_2O_5 zukommt:[1]

Versuch	Peroxyd	Oxyd	Differenz	Peroxyd-Sauerstoff	
				in Procenten	auf 100 Di_2O_3
1.	0·47877	0·43756	0·04121	8·61	9·42
2.	0·45768	0·41755	0·04013	8·77	9·61
3.	0·25766	0·23561	0·02205	8·56	9·36
4.	0·28086	0·25693	0·02393	8·52	9·31
5.	0·22169	0·20220	0·01949	8·79	9·64
6.	0·17343	0·15874	0·01469	8·47	9·25
7.	0·46830	0·42750	0·04080	8·71	9·54
8.	0·34806	0·31794	0·03012	8·65	9·47
9.	0·33770	0·30860	0·02910	8·62	9·43
		Gefunden im Mittel		8·63	9·44
		Berechnet für Di_2O_5		8·58	9·38

[1] Ich hatte mich vorher durch eine lange Reihe von Versuchen überzeugt, dass das Superoxyd desto mehr Sauerstoff enthält, je reiner die Didympräparate sind, und dass die Grenze der Oxydation bei Di_2O_5 erreicht wird.

Die Bildungsweise des Didympentoxyds lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$Di_2O_3 . 2N_2O_5 + xO = Di_2O_5 + 4NO_2 + xO,$$

wobei xO einen Überschuss von Sauerstoffgas bedeutet.

Eigenschaften des Didympentoxyds.

Specifisches Volum und Volumconstitution. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes im Benzin, wobei die im pulverförmigen Oxyd eingeschlossene Luft durch die Luftpumpe entfernt wurde, ergab bei 15° folgende Zahlen:

	5·171
	5·261 (dasselbe Material)
	5·262 (dasselbe Material)
	5·358
	5·651
Im Mittel . .	5·368

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen sind durch die ungleiche Beschaffenheit des Materials, nicht aber durch die Ungenauigkeit der Methode bedingt.

Das specifische Volum für $^1/_2Di_2O_5$ ist 34·8, und diese Zahl stimmt hinreichend überein mit derjenigen, die sich für ein Oxyd R_2O_5 berechnet, das in die V. Gruppe, 8. Reihe, zu stehen kommt, wenn man die specifischen Volumina aller höheren Oxyde nach Brauner und Watts[1] dem periodischen System entsprechend anordnet.

Diese Zahl bietet uns ferner einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der sterischen Constitution des Didympentoxyds.

Vol. $^1/_2Di_2O_5$ = 34·8, Vol. Di = 22·4; 34·8—22·4 = 12·4,

$$12·4 \times {}^2/_5 = +5·0 \qquad \text{(I)}$$

Vol. $^1/_2Di_2O_3$ = 24·5,[2] Vol. Di = 22·4; 24·5—22·4 = +2·1,

$$2·1 \times {}^2/_3 = +1·4 \qquad \text{(II)}$$

---

[1] Brauner und Watts, Berl. Ber. XIV. 48. Vgl. Taf. II am Schlusse der vorliegenden Abhandlung.

[2] Nilson und Pettersson, Berl. Ber. XIII. 1461.

Vol. $^1/_2Di_2O_5 = 34{\cdot}8$, Vol. $^1/_2Di_2O_3 = 24{\cdot}5$; $34{\cdot}8 - 24{\cdot}5 = +10{\cdot}3$; $10{\cdot}3 \times {}^2/_2 = +10{\cdot}3$ (III)

Aus (I) folgt, dass das mittlere Volum eines jeden der fünf Sauerstoffatome $+5{\cdot}0$ beträgt.

Aus (II) ergibt sich das Volum für ein O im Di_2O_3 zu $+1{\cdot}4$, was damit übereinstimmt, dass das Didymoxyd eine ziemlich starke, salzbildende Base ist.

Beim Übergange des Di_2O_3 in das Di_2O_5 beträgt das Volum jedes hinzutretenden Sauerstoffatoms $+10{\cdot}3$ (III), und demnach sind die letzteren zwei Atome in dem Peroxyd viel weniger fest gebunden, als die ursprünglichen drei Sauerstoffatome. Daraus erklärt sich auch, warum das Didympentoxyd nicht mehr als Base fungiren kann (vgl. weiter unten), und warum es aus Ammoniaksalzen weniger leicht Ammoniak austreibt, als das stärker basische niedere Oxyd.

Verhalten gegen Säuren. Das Didympentoxyd löst sich in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf, und zwar in der Kälte ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält entweder Salze des Trioxyds neben Wasserstoffsuperoxyd, oder etwa nur höchst unbeständige Salze des Pentoxyds (?), und zersetzt sich beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung. Aus der kalten Lösung wird durch Alkalien das Pentoxydhydrat gefällt. Beim Behandeln mit concentrirteren Säuren wird ozonhaltiger Sauerstoff entwickelt. Beim Lösen in Salzsäure wird Wasserstoffperoxyd, respective Sauerstoff, neben nur sehr wenig Chlor, frei. In wässeriger Flusssäure ist das Pentoxyd beinahe unlöslich; selbst bei stundenlangem Kochen wird es nur unbedeutend angegriffen.

Verhalten gegen Ammoniumsalze. Betrachtet man die Stellung des Didyms im periodischen System (siehe Taf. I am Ende der Abhandlung), so würde man erwarten, dass das Pentoxyd in Ammoniumsalzen schwer oder unlöslich sein wird. Kocht man es jedoch mit denselben, so wird es zersetzt und zum Theil gelöst, und der Rückstand besteht aus dem basischen Salz der Säure, deren Ammoniaksalz man angewendet hatte.

Behandelt man hingegen das Didympentoxyd mit einer kalten concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumnitrat, so erscheint es darin als schwer löslich und der in Lösung

gegangene Antheil besteht neben Didym (nach theilweiser Reduction [?] gelöst,) zum Theil noch aus Spuren von fremden, dem Peroxyd beigemengten Erden, deren Gegenwart sich darin durch andere Mittel nicht mehr nachweisen lässt. Eine Lösung von 31 Grm. Ammoniumnitrat in etwa 600 CC. Wasser nahm nach 24, respective 72 Stunden 0·0194, respective 0·0217 Grm. auf. Das niedere Oxyd des Didyms ist unter denselben Umständen bedeutend leichter löslich, wie schon Damour und Deville[1] gefunden haben, denn dieselbe Menge Nitratlösung löste, wie ich fand, nach 24 Stunden 0·208 Grm. Didymoxyd auf. Noch grösser ist die, unter denselben Umständen aufgenommene Menge Lanthanoxyd, nämlich 0·5877 Grm. Die relative Löslichkeit der drei Oxyde wird demnach durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Di_2O_5 .....0·0205 Grm. = 1
Di_2O_3 .....0·2080 „ = 10
La_2O_3 .....0·5877 „ = 29.

Die Zahlen verhalten sich zu einander wie 1 : 10 : 29 und können als annäherndes relatives Mass des elektrochemischen Charakters dieser drei Oxyde angesehen werden.

Es liegt der Gedanke nahe, dieses verschiedene Verhalten des Didympentoxyds und Lanthantrioxyds zur directen Trennung des Lanthans vom Didym zu verwenden. Doch ist es mir bisher nicht gelungen, dieses Verhalten zu einer quantitativen Trennung zu benützen, obwohl ich andererseits die Methode so weit ausgebildet habe, dass sie zur raschen Bereitung von reinen Lanthan- oder Didympräparaten führt.[2] Ich werde darüber mit der Zeit eingehender referiren.

Versuche zur Darstellung der Salze des Didympentoxyds.

Beim Eindampfen der Lösungen des Pentoxyds in Säuren am Wasserbade oder im Vacuum erhält man nur Salze des Trioxyds.

---

[1] Damour und Deville, Compt. rend. LIX. 270.

[2] Man behandelt ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didympentoxyd (nach Entfernen des Cers und Yttriums) mit einer Menge Ammoniumnitratlösung, die gerade hinreicht, die Hälfte der Oxyde in Lösung zu bringen, und wiederholt dasselbe Verfahren zwei bis dreimal, sowohl mit dem ungelösten Rückstande, als auch mit dem in Lösung gegangenen Antheile unter Benützung von kleineren Mengen Nitratlösung.

Ich hoffte durch Versetzen der Lösung des Pentoxyds in Schwefelsäure mit Kaliumsulfat ein Doppelsulfat des Pentoxyds zu erhalten, erhielt dabei aber nur das Salz des Trioxyds:

$Di_2O_3 . 3SO_3 + 3 . K_2O . SO_3$ als röthliches Krystallpulver.

I. 0·3563 Grm. ergaben 0·1093 Di_2O_3 und 0·1699 K_2SO_4.
II. 0·2106 ergaben 0·2725 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Di_2O_3	= 30·86	30·68	—
K_2O	= 25·68	25·80	—
SO_3	= 43·46	—	43·99.
	100		

Ein ähnliches Doppelsalz erhielt ich bei der Fällung einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung des Didymsulfats mit Kaliumsulfat, nämlich:

$Di_2O_3 . 3SO_3 + 3K_2O . SO_3$.

I. 0·515 Salz ergaben 0·1429 Di_2O_3 [1] und 0·2855 K_2SO_4
II. 0·8105 „ „ 0·2291 Di_2O_3 und 0·4487 K_2SO_4,
III. 0·4195 lieferten 0·5305 $BaSO_4$.
IV. 0·5105 „ 0·6509 $BaSO_4$.
V. 0·5615 „ 0·7184 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
Di_2O_3	= 26·68	27·75	28·16	—	—	—
K_2O	= 29·49	29·98	29·94	—	—	—
SO_3	= 43·83	—	—	43·51	43·86	44·02
	100					

Beide Salze gehören nur dem Trioxyd an.

[1] Die Fällung des Didymoxyds mit Ammoniak muss zweimal vorgenommen werden, da es sonst alkalihaltig niederfällt.

Es ist nur ein Fall bekannt, welcher uns zu der Annahme führen könnte, dass das Didympentoxyd bei Gegenwart der Salze anderer höherer Oxyde als salzbildende Base fungirt. Die Lösung der rohen „Ceritoxyde" in Salpetersäure ist zuweilen intensiv violett gefärbt, und selbst die, durch Eingiessen in kochendes schwefelsäurehaltiges Wasser erhaltene, über dem ausgefällten Cersalz befindliche Lösung besitzt zuweilen diese Farbe, die unter gleichen Umständen den Salzen des Trioxyds nicht zukommt.

Ich versuchte ferner, vom Didympentoxyd ausgehend, Doppelfluoride eines Didympentafluorids darzustellen, analog wie man aus dem Ceroxyd, das noch als elektropositives Radical wirken kann, beim Ersatz des Sauerstoffs durch das elektronegativere Fluor Doppelsalze erhält, in denen das Cer die Rolle eines elektronegativen Bestandtheiles spielt.

Das Pentoxyd löst sich jedoch weder in Flusssäure, noch in einer Lösung von saurem Kaliumfluorid auf. Die Umwandlung in ein Doppelfluorid tritt erst ein, wenn man das Pentoxyd mit der Lösung des sauren Kaliumfluorids zur Trockne eindampft und einige Zeit über der Flamme erhitzt. Das nach Auswaschen des überschüssigen Kalisalzes durch Wasser hinterbleibende violette Krystallpulver wurde zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum getrocknet.

Zur Analyse wurde es durch Schwefelsäure zersetzt, das Didym nach wiederholter Fällung mit Ammoniak als Oxyd bestimmt, und das Kalium als Sulfat gewogen. Die Bestimmung des Fluorgehaltes fällt, in Folge unvollständiger Zersetzung durch kohlensaures Natronkali, zu niedrig aus.

I. 0·4863 Salz ergaben 0·2777 Di_2O_3 und 0·2100 K_2SO_4,
II. 0·4493 „ „ 0·2578 Di_2O_3 und 0·1894 K_2SO_4,
III. 0·6582 „ „ 0·6401 Didymsulfat und 0·3198 CaF_2,
IV. 0·5622 „ „ 0·3144 Di_2O_3 und 0·2985 CaF_2,
V. 0·4463 „ „ 0·2558 Di_2O_3 und 0·2457 CaF_2,
VI. 0·5608 „ „ 0·0165 Wasser.

Das Salz besitzt die Zusammensetzung:

$$3KF.2DiF_3+H_2O$$

	Berechnet	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
Di =	48·91	49·00	49·23	48·79	47·98	49·17	—
K =	19·57	19·40	18·93	—	—	—	—
F =	28·52	—	—	23·67	25·87	26·82	—
H_2O =	3·00	—	—	—	—	—	2·94
	100·00						

Aus dieser Reihe von Analysen folgt, dass hier das Didym nicht etwa als $DiOF_3$ vorhanden ist, wie man hätte erwarten können.

Ein zweites Salz mit etwas weniger Kaliumfluorid bereitet, ergab bei der Analyse:

I. 0·5979 Salz lieferten 0·3793 Di_2O_3 und 0·1593 K_2SO_4.
II. 0·6270 ergaben 0·0171 H_2O.

Das Salz ist $3KF.3DiF_3+H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Di =	54·75	54·43	—
K =	14·61	14·67	—
F =	28·40	—	—
H_2O =	2·24	—	2·73
	100·00		

Endlich versuchte ich noch ein dem Pentoxyd entsprechendes Doppelfluorid aus dem oben beschriebenen Pentoxydhydrat darzustellen. Das feuchte grünliche Hydrat verwandelt sich in Berührung mit einer kalten Lösung von Kaliumhydrofluorid in einen amorphen rosenrothen Körper. Dabei entwickelt sich etwas Sauerstoff und die überstehende Lösung enthält etwas Wasserstoffsuperoxyd.

Die Analyse wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

I. 0·5819 ergaben 0·385 Di_2O_3 und 0·1479 K_2SO_4
II. 0·6213 „ 0·414 Di_2O_3 „ 0·148 K_2SO_4,
III. 0·5819 „ 0·0282 H_2O.

Das Salz ist: $3KF.4DiF_3+3H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
Di =	56·14	56·77	57·14	—
K =	11·25	11·41	10·69	—
F =	27·33	—	—	—
H_2O =	5·18	—	—	4·85
	100·00			

Aus den oben angeführten Versuchen, wobei ich, aus Mangel an Material gezwungen wurde, die verschiedenen Verbindungen durch wiederholtes Verarbeiten derselben kleinen Menge reinen Didyms zu bereiten, sieht man, dass es mir bis jetzt nicht gelingen wollte, ein einziges Salz darzustellen, in welchem fünfwerthiges Didym entweder als elektropositiver, oder als negativer Bestandtheil fungiren würde. Die einzigen, bisher bekannten Verbindungen des fünfwerthigen Didyms sind demnach das Pentoxyd Di_2O_5 und sein Hydrat $Di_2O_5+3H_2O$, ebenso wie das Bismuthpentoxyd und seine Hydrate die einzigen bisher mit Sicherheit bekannten Verbindungen des fünfwerthigen Bismuths vorstellen.

Die Zusammensetzung der Salze:

$$3KF.2DiF_3+H_2O$$
$$3KF.3DiF_3+H_2O$$
$$3KF.4DiF_3+3H_2O$$

liefert den Beweis, dass das dreiwerthige Didym, dessen Oxyd eine ziemlich starke Basis ist, in Verbindung mit Fluor die Rolle eines negativen Radicals spielt. Ähnliche Doppelsalze werden voraussichtlich alle seltenen Erden liefern. Bisher sind solche nur von dem zweiwerthigen Beryllium und den vierwerthigen Elementen Zirkonium, Cerium (vgl. oben) und Thorium bekannt.

Bedeutung der höheren Oxyde der seltenen Erdmetalle.

Es ist wahrscheinlich, wie ich im theoretischen Theile näher darlegen will, dass auch die meisten übrigen seltenen Erden höhere Oxyde bilden. Dieselben werden uns ein Mittel in die Hand geben, zu beurtheilen, ob eine Erde noch verunreinigt ist

oder nicht. Kennen wir einmal den Sauerstoffgehalt des Peroxyds, so wird sich die Menge der begleitenden Erde einfach berechnen lassen. In vielen Fällen werden die Peroxyde die einzige chemische Reaction für die Erkennung der Reinheit der Erden abgeben, z. B. beim Didym. In allen Fällen werden aber die höheren Oxyde wichtige, und bei den seltenen Erdmetallen besonders erwünschte charakteristische Unterscheidungsmerkmale abgeben.

D. Über das Lanthan.

Geschichte des Atomgewichts.

Schon in der Einleitung habe ich hervorgehoben, dass Mendelejeff, bei Behandlung der Frage nach der Stellung der Ceritmetalle im periodischen System, in Betreff des Lanthans unsicher war. Zu jener Zeit (1870—1871) lagen zwar mehrere Bestimmungen vor, welche das Äquivalent = 46·4, respective das Atomgewicht $La^{III} = 139·2$ (46·4×3) ergeben hatten; doch die letzten, in den Jahren 1869 und 1870 ausgeführten übereinstimmenden Bestimmungen von Zschiesche[1] und Erk[2] führten zu den Zahlen 45·07 und 45·13 für das (Wasserstoff-) Äquivalent des Lanthans. Da letztere Bestimmungen beinahe die einzigen waren, welche durch Nachweis der völligen Abwesenheit des Didymspectrums eine Garantie für die Reinheit des Versuchsmaterials lieferten, so nahm Mendelejeff dieselben als richtig an. Mit dem Atomgewicht 135, welches das dreifache Multiplum des Äquivalents 45 ist, würde das Lanthan nicht in das periodische System passen, da sein Atomgewicht kleiner wäre als das des Baryums (137·2). Desshalb nahm Mendelejeff das Vierfache von 45, $R^{IV} = 180$ als Atomgewicht des Lanthans an, und stellte das letztere Element in die IV. Gruppe, 10. Reihe.

Spätere, mit ebenfalls didymfreiem Material ausgeführte Bestimmungen von Cleve[3] und Marignac[4] ergaben die Zahlen $La^{III} = 139·15$ respective 138·81, oder rund 139 (O = 16).

---

[1] Zschiesche, Journ. f. prakt. Chemie. CVII. 65.
[2] Erk, Zeitschr. f. Chem. (2). VII. 100.
[3] Cleve, Bihang till K. Svensk. Vet. Ak. Handl. Bd. 2. Nr. 7 S. 31,
[4] Marignac, Archives Sc. ph. nat. XLVI. 215.

Wahres Atomgewicht.

Ich führe hier das Resultat zweier von mir ausgeführter Atomgewichtsbestimmungen des Lanthan aus, durch welche die Zahlen von Cleve und Marignac bestätigt wurden. Das durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Lanthansulfat wurde in das Oxyd verwandelt, dasselbe mit kaltem Ammoniumnitrat erschöpft, und das Verfahren mit dem gelösten Antheile mehrmals wiederholt. Die letzten Producte waren didymfrei, und zeigten als Chlorid im Funken geprüft, das schon von Bunsen gezeichnete normale Lanthanspectrum. (Vgl. die Tafel, Fig. V.) Dieses Präparat wurde zur Atomgewichtsbestimmung benutzt, und das Sulfat, welches längere Zeit zur dunklen Rothgluth erhitzt werden konnte, ohne sich zu zersetzen, löste sich nach dem Versuche in Wasser ganz klar auf.

	Oxyd	Sulfat	p. C. La_2O_3	Atomgewicht
I.	1·75983	3·05707	57·566	138·94
II.	0·92417	1·60589	57·549	138·83
			Mittel	138·88

Erklärung des scheinbaren Atomgewichts.

Bei der Durchmusterung einer Reihe zwischen dem Lanthan und Didym liegender Fractionen fand ich einige, die farblos waren, und bei der Atomgewichtsbestimmung zu der Zahl $R^{III} = 135{\cdot}47$ führten. Bei der spectralanalytischen Prüfung fand ich jedoch, dass hier ein Element von dem Atomgewicht $R^{IV} = 180$ nicht vorliegt, sondern dass dieses Atomgewicht nur scheinbar ist, da die Erde aus einem Gemische von Lanthanoxyd und Yttriumoxyd besteht.

Fremde Linien im Spectrum der Ceritmetalle.

Bei der Durchmusterung der Spectra einer Reihe aus den „Ceritoxyden“ erhaltenen Fractionen, habe ich mich davon überzeugt, dass die Yttererde nicht die einzige seltene Erde ist, die neben dem Lanthan-, Cer- und Didymoxyd im Cerit vorkommt. Die von mir beobachteten neuen Linien, welche weder dem Cer, noch dem Lanthan und Didym angehören, sind auf der bei-

gefügten Tafel (Fig. VII) gezeichnet. Einige davon gehören dem Yttrium, und diese sind durch darunter gestellte kleine Punkte bezeichnet.

Mit der Untersuchung der (besonders der cerhaltigen) Fractionen, in welchen diese Linien vorkommen, bin ich eben beschäftigt und gedenke darüber später zu referiren. Es wäre möglich, dass diese Linien einigen, in neuester Zeit entdeckten Elementen, deren Funkenspectra wir zum Theil noch gar nicht kennen, gehören.

Fig. I der beigefügten Tafel stellt die von mir benützte Scala, mit der Scala in Wellenlängen von 10 zu 10 W. L. dar, wie ich dieselbe mit Hilfe der Linien des Sonnenspectrums, Fig. II, und des Luftspectrums, Fig. III, ermittelt habe. Auf Fig. IV, V und VI sind die Linien von Cer, Lanthan und Didym, mit Einschluss der feinsten Linien gezeichnet. Auf Fig. VII die fremden Linien und Fig. VIII das Absorptionsspectrum des Didyms, wobei ich mich überzeugt habe, dass im Cerit kein anderes Element vorkommt, welches in dem sichtbaren Theile des Spectrums Absorptionsstreifen zeigt. Auch glaube ich, besonders aus der Überführbarkeit des Didyms in das Pentoxyd, schliessen zu können, dass das Didym des Cerits mit dem Atomgewicht Di = 146·58 ein homogener Körper[1] ist, oder wenigstens keine erhebliche Menge fremder Erden enthält.

Zweite Abtheilung.

Theoretischer Theil.

A. Übersicht der Valenzlehre.

Die obige Experimentaluntersuchung habe ich mit der Absicht ausgeführt, einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Valenz der seltenen Erdmetalle zu erlangen. In den folgenden Zeilen möchte ich mir erlauben, den Standpunkt zu rechtfertigen,

[1] Vgl. Delafontaine, C. r. LXXXVII. 634; Lecoq de Boisbaudran, C. r. LXXXVIII. 322; Soret, C. r. LXXXVIII. 422; Cleve, Bull. Soc. Chim. XXXI. 147; J. L. Smith und Boisbaudran, C. r. LXXXVIII. 1167.

von welchem ich hierbei ausgehe. Weiter unten habe ich auch einige in der letzten Zeit ausgeführte Experimentaluntersuchungen und ihre Bedeutung für die Valenzlehre und das periodische System, besprochen.

Zunächst möchte ich die Grundsätze der beiden herrschenden Valenzlehren kurz andeuten.

a) Die Frankland-Kolbe'sche Lehre.

Dieselbe ist, der zweiten Lehre gegenüber, als die ältere anzusehen, da sie aus der Berzelius'schen Lehre unmittelbar hervorgegangen ist. Auf die Geschichte der Verdienste, welche sich um die Begründung dieser Lehre Frankland und Kolbe[1] erworben haben, kann ich hier leider nicht näher eingehen, und möchte nur bemerken, dass Frankland[2] im Jahre 1852 in seiner berühmten Abhandlung, welche als Grundstein der heutigen Valenzlehre angesehen werden muss, die Idee vom chemischen Werthe der Elemente zum ersten Mal ausgesprochen hat.

Unter den Chemikern, welche die Frankland-Kolbe'sche Lehre nach Erscheinen der bahnbrechenden Abhandlung von Cannizzaro mit Benützung der neueren Atomgewichte weiter fortpflanzten, sind besonders zu erwähnen Butlerow,[3] welcher die Lehre vom sechswerthigen Schwefel nochmals betonte, und Erlenmeyer,[4] die aber damals in manchen ihrer Anschauungen der zweiten, modernen typischen Lehre huldigten.

Viel zur Entwicklung der Frankland-Kolbe'schen Lehre hat auch H. L. Buff in seinen Abhandlungen, besonders aber in seiner Schrift[5] beigetragen. Aber das Verdienst, jene Lehre auf beinahe alle Elemente ausgedehnt zu haben, gebührt entschieden Blomstrand. Besonders auf S. 102—185 seiner Schrift[6] finden wir höchst interessante Anschauungen entwickelt, welche sich erst heute bei den Chemikern allmälig die Bahn brechen.

---

[1] Siehe Kolbe, Handw. der Chemie. Bd. IV. 218; Lehrbuch I. 22 u. ff.; Lieb. Ann. LIV. 145, LXXV. 211, LXXVI. 1; Frankland und Kolbe, daselbst. LXV. 288.

[2] Frankland, Lieb. Ann. LXXXV. 329. — Phil. Trans. CXLII. 417.

[3] Butlerow, Zeitschr. f. Chem. 1863. 507.

[4] Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1864. 633. Vgl. auch „Lehrbuch".

[5] H. L. Buff, Grundlehren der theoretischen Chemie. Erlangen 1866.

[6] Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

Ein grosses Verdienst Blomstrand's liegt, meiner Ansicht nach, auch darin, den Grundsatz: „Das Gesetz der Atomigkeit ist nur ein veränderter Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen", entschieden hervorgehoben zu haben. Ausgehend von demselben vermochte er zuerst die grosse Bedeutung der anorganischen Sauerstoffverbindungen als wahrer Ausdrücke des Atomwerthes der Elemente, zu erkennen.

Nur in einem Punkte ist Blomstrand etwas unsicher; er äussert sich,[1] dass er „über die letzte Grenze der Verbindungsfähigkeit" der Elemente bis jetzt eine bestimmte Meinung nicht aussprechen wolle.

Mendelejeff hat das Verdienst, dies wenigstens in Bezug auf „atomistische" Verbindungen gethan zu haben. Er beantwortete diese Frage durch sein periodisches Gesetz: „Die Eigenschaften der einfachen Körper, sowie auch die Formen und Eigenschaften ihrer Verbindungen, befinden sich in periodischer Abhängigkeit von der Grösse der Atomgewichte der Elemente."

Nach Mendelejeff bildet auch die höhere Oxydationsstufe für jedes Element die, in Bezug auf die Grenze der Verbindungsfähigkeit bezeichnendste Verbindung, da die Anzahl der Sauerstoffatome in den höheren Oxyden für die Elemente einer natürlichen Gruppe dieselbe ist, und von Gruppe zu Gruppe regelmässig zunimmt. Erst durch diese Betrachtungen, die gewiss nicht einseitig[2] zu nennen sind, ist auf die Wichtigkeit des Studiums des höheren Oxydationsstufen[3] hingewiesen worden.

Die höchste Sättigungscapacität, welche sich aus der Zusammensetzung der letzteren ergibt, wollen wir hier als „Grenzwerth" bezeichnen.

b) Die moderne typische Theorie.

Es ist bekannt, wie dieselbe aus der Gerhardt'schen Typentheorie, vorzugsweise aus Betrachtungen organischer Verbindungen hervorgegangen ist. Nach derselben ist

---

[1] Blomstrand, daselbst, S. 398.

[2] Vgl. Lossen, Lieb. Ann. CCIV. 357.

[3] Vgl. Brauner, Berl. Ber. XIV. 53, wo man die Zusammenstellung verschiedener physikalischer Eigenschaften der höheren Oxyde findet.

1. die Valenz constant,
2. nur aus unzersetzt flüchtigen Verbindungen und
3. nur aus Verbindungen mit anderen monovalenten Elementen abzuleiten.

Inconsequenzen der typischen Theorie.

Doch um von der Constitution der Sauerstoffverbindungen eine Vorstellung zu geben, musste diese Schule vielfach zu Formeln wie:

Cl—O—S—O—O—O—S—O—Cl

ihre Zuflucht nehmen. Auch hat Blomstrand[1] darauf hingewiesen, dass das unterchlorigsaure Kali K—O—Cl viel beständiger sein müsste als das überchlorsaure Kali, wenn diesem die Formel K—O—O—O—O—Cl zukäme, während doch das letztere Salz der Einwirkung von Schwefelsäure oder von ziemlich starker Glühhitze widersteht. Die Hypothese von der kettenförmigen Structur der höheren Sauerstoffverbindungen wurde zwar von ihrem Urheber selbst zurückgenommen,[2] von den Anhängern der typischen Schule aber noch nicht aufgegeben.

Viele Anhänger dieser Schule nehmen noch jetzt den Phosphor in der Phosphorsäure als dreiwerthig an, obgleich sowohl das Phosphorpentachlorid (im Dampfe des Trichlorids) nach Wurtz,[3] als auch das Pentafluorid nach Thorpe[4] unzersetzt flüchtige Verbindungen des Phosphors mit fünf einwerthigen Atomen vorstellen. Weiter sind zu nennen das $NbCl_5$ $TaCl_5$ und $SbCl_5$, die zu derselben (fünften) natürlichen Gruppe gehören.

Dasselbe gilt von den Elementen der sechsten Gruppe. Aus den unzersetzt flüchtigen Verbindungen Chromhexafluorid[5] und Wolframhexachlorid[6] dürfte sich selbst für die Anhänger der typischen Lehre die Sechswerthigkeit dieser

---

[1] Blomstrand, l. c. S. 158.
[2] Wurtz, La Théorie Atomique, p. 168. Anmerkung.
[3] Wurtz, Compt. rend. LXXVI. 601.
[4] Thorpe, Proc. Roy. Soc. XXV. 122.
[5] Unverdorben, N. Tr. IX. 1, 26.
[6] Roscoe, Lieb. Ann. CLXII. 349.

Metalle ergeben. Vom Standpunkte des periodischen Systems nehmen wir an, dass analoge Verbindungen einer natürlichen Gruppe auch dieselbe Constitution besitzen, und da viele Verbindungen der Elemente der sechsten Gruppe unter einander isomorph sind, so sind wir auch berechtigt, das Selen und den Schwefel[1] etc. im Maximum als sechswerthig anzusehen. Die Anhänger der typischen Theorie nehmen noch jetzt die Elemente Schwefel, Chrom etc., in den von uns als sechswerthig betrachteten Verbindungen für zweiwerthig an, z. B. in H_2SO_4, K_2CrO_4 etc., was aber im Widerspruch damit steht, dass bei der Reaction:

$$K_2CrO_4 + 8HCl = 2KCl + 4H_2O + CrCl_3 + 3Cl$$

eine Reduction der höheren Verbindungsstufe des Chroms zu der niederen, und desshalb auch eine Erniedrigung der Sättigungscapacität stattfindet. Bei Annahme des zweiwerthigen Chroms im Chromat, würde dasselbe bei jener Reaction eine höhere Werthigkeit erlangen.

Aus der Existenz des flüchtigen Manganheptafluorids MnF_7 (Wöhler,[2] Dumas[3]) und dem Isomorphismus der überchlorsauren mit den übermangansauren Salzen lässt sich analog für die übrigen Elemente der siebenten Gruppe (mit Ausnahme des Fluors) der Grenzwerth sieben ableiten.

Es dürfte den Typikern schwer fallen, bei Annahme der Formeln $K-O-O-Cr^{II}-O-O-K$ für chromsaures und $K-O-O-O-O-Mn^{I}$ für übermangansaures Kali die Bildung der entsprechenden Fluoride CrF_6 und MnF_7 zu erklären.

Allerdings sind Versuche gemacht worden, die Existenz solcher Art flüchtiger Verbindungen bei Annahme einer niederen Valenz zu erklären. So wurde z. B. das Phosphorpentachlorid von Alex. Naumann[4] als eine „Molecularverbindung" angesehen, die im Dampfzustande unzersetzt bestehen kann.

Andererseits hat Lothar Meyer[5] den Ausdruck „Affinitätsindex" eingeführt, um damit die Werthigkeit zu bezeichnen, die

[1] Über den Versuch, die Hexavalenz des Schwefels direct nachzuweisen, siehe im Anhang (*A*).

[2] Wöhler, Pogg. Ann. IX. 619.

[3] Dumas, Ann. chim. phys. (2). XXXVI. 81.

[4] Naumann, Berl. Ber. II. 345.

[5] Lothar Meyer, Berl. Ber. VI. 101.

sich aus der Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufen ergibt. Doch finden wir in den späteren Publicationen dieses Forschers den Ausdruck nicht mehr wieder, da L. Meyer den typischen Standpunkt aufgegeben[1] und sich im Princip der Kolbe-Frankland'schen Schule angeschlossen hat.

Betrachtungen im Sinne der Frankland-Kolbe'schen Lehre.

Bedeutung der Superoxyde. Unter den (gegen 50) höheren Oxyden, die uns ein Mass des Grenzwerthes abgeben, gibt es viele (gegen 20), die als Superoxyde reagiren, d. h. aus Jodkalium und Salzsäure Jod ausscheiden,[2] obwohl einige davon gleichzeitig Säuren sind. Ferner zeigen noch einige Oxyde der Elemente der VIII. Gruppe (im freien oder gebundenen Zustande), die die Grenzform RO_4 nicht erreichen, ebenfalls die Superoxydreaction, wie die Oxyde oder Salze von Fe, Co, Ni, Rh, Jr. Daneben geben noch die Elemente: Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Ca, Zn, Sr, Ba mehr oder weniger beständige Superoxyde.

Die Trennung der Superoxyde in zwei Classen, Superoxyde des Wassertypus, und Superoxyde des Wasserstoffsuperoxydtypus lässt sich nicht scharf durchführen, da nach Blomstrand[3] die Fähigkeit eines Superoxyds mit Salzsäure Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd zu geben, nur auf der verschieden stark positiven Natur des betreffenden Metalls beruht. (Beim Didymsuperoxyd scheinen beide Reactionen gleichzeitig zu verlaufen.)

Ob die Verbindungsform, die sich aus der Zusammensetzung eines Superoxyds ergibt, mit dem „Grenzwerth" identisch ist, oder über denselben reicht, — dazu gelangen wir nur durch, auf das periodische System gestützte Betrachtungen. Da die Formen der Superoxyde der zehn zuletzt angeführten Elemente der ersten und zweiten Gruppe über den gegenwärtig angenommenen Grenzwerth reichen, so soll die Möglichkeit ihrer Auffassung erst weiter unten besprochen werden. (Siehe unter *C.*) Jetzt will ich zur Betrachtung der Valenz der seltenen Erdmetalle übergehen.

---

[1] Lothar Meyer, Mod. Theorien. 3. u. 4. Aufl., ferner Berl. Ber. XIII. 265.

[2] Nur bei wenigen derselben ist die Bunsen'sche Methode zur quantitativen Bestimmung benutzt worden.

[3] Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, 177.

B. Grenzwerth der seltenen Erdmetalle und ihre Stellung im periodischen System.

Cerium.

Nachdem Mendelejeff im Jahre 1870 die richtige Zusammensetzung der Verbindungen des Ceriums erkannt hatte, bemerkte er zugleich, dass das wahre Atomgewicht ungefähr = 140 sein dürfte, also höher, als die bisherigen Bestimmungen (137—139) ergeben haben. Diese Vermuthuug wurde später durch die von Bührig[1] und von Hillebrand[2] ausgeführten Bestimmungen, die zu der Zahl 141·6, respective 140·55 für das Atomgewicht geführt haben, bestätigt, so dass wir jetzt die runde Zahl 141 als das wahre Atomgewicht des Ceriums betrachten können.

Die Ansicht Mendelejeff's, dass das Cerium als IV—8[3] im System steht, wurde von den Chemikern nicht anerkannt, weil das Ceroxyd ein Superoxyd ist, wobei aber unbeachtet geblieben ist, dass es selbst bei der stärksten Rothgluth den Superoxyd-Sauerstoff nicht verliert, sondern, im Gegentheil, nach der Reduction im Wasserstoff sich an der Luft wieder oxydirt. Es ist ferner nur in concentrirten Säuren löslich, und bildet dabei Salze, die den Salzen der übrigen Oxyde der vierten Gruppe ganz analog sind, z. B.:

$TiO_2 . 2SO_3$ und
$TiO_2 . 2SO_3 + 3H_2O$ oder xH_2O
$ZrO_2 . 2SO_3$ und
$ZrO_2 . 2SO_3 + 4H_2O$
$SnO_2 . 2SO_3$ und
$SnO_2 . 2SO_3 + xH_2O$
$CeO_2 . 2SO_3 + 4H_2O$ und $7H_2O$
$ThO_2 . 2SO_3 + 3, 4, 4\frac{1}{2}, 8$ und $9\ H_2O$.

Durch Darstellung der Salze:

$$CeF_4 + H_2O \text{ und}$$
$$3KF . 2CeF_4 + 2H_2O,$$

[1] Bührig, Journ. f. prakt. Chem. (2) XII. 215.

[2] Hillebrand, Pogg. Ann. CLVIII. 71.

[3] So bezeichne ich nach Mendelejeff der Kürze halber die Stellung in der IV. Gruppe und 8. Reihe und werde dieselbe Bezeichnungsweise (römische Ziffer für die Nummer der Gruppe, und arabische Ziffer für die der Reihe) auch weiter unten gebrauchen.

von denen das letztere zwischen zwei Zirkonsalze:

$$2KF.2ZrF_4 \text{ und}$$
$$4KF.2ZrF_4$$

zu stehen kommt, glaube ich selbst den Anforderungen derjenigen Chemiker genügt zu haben, welche die Valenz nur aus Verbindungen mit einatomigen Elementen oder Radicalen ableiten.

Mit dem Nachweis der vierwerthigen Natur des Ceriums im Sinne der Frankland-Kolbe'schen Lehre ist auch seine Stellung im periodischen System, IV. Gruppe, 8. Reihe, endgiltig festgestellt. Es kommt aber auch in der Beziehung den Elementen derselben Gruppe nahe, dass es neben Verbindungen nach RX_4 auch solche nach der Form RX_3 bildet:

Nach RX_4 $\begin{cases} CO_2, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, SnO_2, CeO_2, PbO_2, ThO_2, \\ CCl_4, SiCl_4, TiCl_4, ZrCl_4, SnCl_4, CeF_4, PbCl_4, ThCl_4. \end{cases}$

Nach RX_3 $\begin{cases} (C_2O_3) — Ti_2O_3, — — Ce_2O_3, Pb_2O_3, — \\ C_2Cl_6, Si_2Cl_6, Ti_2Cl_6, — — Ce_2Cl_6, — — \end{cases}$

Didym.

Mit den oben beschriebenen Verbindungen

$$Di_2O_5 \text{ und } Di_2O_5 + 3H_2O$$

kommt das Didym, Di = 146·6, in die V. Gruppe, 8. Reihe zu stehen. Durch den Umstand, dass das Pentoxyd ein Superoxyd ist, kommt es den übrigen Elementen derselben Gruppe nahe, von denen einige, besonders das Vanadium und Bismuth, Pentoxyde geben, die ebenfalls als Superoxyde reagiren. Das Didym findet eine fernere Analogie mit den Elementen der fünften Gruppe auch darin, dass es ein Bestreben zeigt, die niedere Form RX_3 in seinen Verbindungen anzunehmen. Dies ist besonders auch beim Bismuth der Fall, so dass geraume Zeit von fünfatomigen Verbindungen dieses Elementes gar keine Rede war.[1] Folgende Zusammenstellung zeigt die analogen Verbindungen der drei-fünfwerthigen Elemente:

Nach RX_5: $\{N_2O_5, P_2O_5, V_2O_5, As_2O_5, Nb_2O_5, Sb_2O_5, Di_2O_5, Bi_2O_5$.

[1] Blomstrand, Chemie der Jetztzeit. 175.

Nach RX_3: N_2O_3, P_2O_3, V_2O_3, As_2O_3, Nb_2O_3, Sb_2O_3, Di_2O_3, Bi_2O_3.
NCl_3, PCl_3, VCl_3, $AsCl_3$, $NbCl_3$, $SbCl_3$, $DiCl_3$, $BiCl_3$.
NOCl, — VOCl, AsOCl, — SbOCl, DiOCl, BiOCl.

Lanthan.

Das Lanthan findet mit dem Atomgewicht La = 139 (Mosander, Marignac, Cleve u. A.), welches diesem Elemente auf Grund des Dulong-Petit'schen Theorems ebenso zukommt, wie dem Cer und Didym die Atomgewichte 141·6 und 146·6, (Hillebrand) seine Stellung in der III. Gruppe, 8. Reihe, als Analogon von Scandium (III—4), Yttrium (III—6) und Ytterbium (III—10).

Was die vom Verfasser dieser Zeilen ausgesprochene Vermuthung (vgl. oben) anbelangt, dass die Ceritmetalle im System als:

III	IV	III—V
La	Ce	Di
139	141·6	146·6

ihren Platz finden, so glaube ich, dass dieselbe jetzt als bestätigt angesehen werden kann.

Können die übrigen seltenen Erdmetalle in das periodische System aufgenommen werden?

Von der Beantwortung dieser Frage hängt, wie es mir scheint, die weitere Giltigkeit des periodischen Gesetzes und Systems wesentlich ab. Die Herren Nilson und Pettersson[1] zweifeln nämlich daran, dass es möglich sei, die seltenen Erdmetalle im periodischen System von seiner gegenwärtigen Gestalt unterzubringen. Abgesehen von den weniger studirten Elementen, bemerken sie, „dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt, eine Stelle für Erbium und Ytterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten Er = 166 und Yb = 173 zu finden..."

Dazu möchte ich bemerken, dass mir diese Ansicht der schwedischen Gelehrten nicht hinreichend begründet zu sein scheint. Denn, wenn wir gegenwärtig noch nicht mit Bestimmtheit wissen, „wohin alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine

[1] Nilson und Pettersson, Ber. Ber. XIII. 1459.

so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird", im System zu stehen kommen, so liegt es nicht an dem periodischen Gesetze; vielmehr möchte dieser Umstand in unserer unzureichenden Kenntniss der seltenen Erdmetalle seine Erklärung finden, da die meisten derselben noch nicht mit Rücksicht auf das periodische System studirt sind. Erst nachdem alle die zahlreichen seltenen Erden im Zustande absoluter Reinheit dargestellt sind, wenn wir bei allen die richtigen Atomgewichte erkannt haben, wenn wir ihre physikalischen Eigenschaften erforscht, besonders aber, wenn wir bei den meisten die Zusammensetzung der höheren Oxydationsstufen festgestellt haben — erst dann wird es hoffentlich gelingen, auch die übrigen seltenen Erdmetalle in das natürliche System der Elemente einzureihen.

In Bezug auf die folgenden, besser studirten zehn seltenen Erdmetalle ist es bereits gelungen, mit Bestimmtheit oder doch grosser Wahrscheinlichkeit die Stellen zu ermitteln, die ihnen im System zukommen. Das Beryllium,[1] dessen Oxyd BeO als eine zweiatomige seltene Erde anzusehen ist, steht in II—2. Das Scandium, Sc = 44 nach Nilson,[2] in III—4, das Yttrium, Y = 89·6 nach Cleve und Höglund[3] in III—6. Dann folgen: das Lanthan, Cer und Didym (vgl. oben), das Ytterbium von Marignac,[4] Yb = 173 nach Nilson,[5] als III—10 und das Thorium, Th = 234 nach Cleve,[6] als IV—12, als Endglied der Gruppe, die auch das Titan = 48 als IV—4 und Zirkonium = 90 als IV—6 einschliesst.

Es bleibt nur übrig, für die folgenden noch unzureichend studirten Elemente die Stellen im System zu finden: Das Terbium,[7]

---

[1] Vgl. Brauner, Berl. Ber. XIV. 53, wo man auch die übrige Literatur des Gegenstandes zusammengestellt findet.

[2] Nilson, Berl. Ber. XII. 550; XIII. 1439. — Cleve. Compt. rend. LXXXIX. 149.

[3] Cleve und Höglund, Bihang till K. Sv. Akad. H. Bd. I. 3—52.

[4] Marignac, C. r. LXXXVII. 578.

[5] Nilson, Berl. Ber. XIII. 1430.

[6] Cleve, Bihang etc. Bd. II. 3—26. Ich verdanke auch diese Separatabdrücke der besonderen Freundlichkeit des Herrn Professor Cleve.

[7] Marignac, Ann. chim. phys. (5.) XIV. 247. — Delafontaine ib. 238.

$^{III}Tb = 147—149$, das $^{III}Y\alpha = 156{\cdot}3$ und $^{III}Y\beta = 149{\cdot}4$ von Marignac,[1] das Erbium = 166 nach Cleve,[2] das Thullium = 170·7 (Maximum) von Cleve,[3] das Holmium von Cleve,[4] die Erde X von Soret,[5] beide von unbekanntem Atomgewicht, das Samarium von Lecoq de Boisbaudran,[6] das Philippium, Pp = 82—84 (Oxyd RO) oder 123—126 (Oxyd R_2O_3) oder 164—168 (Oxyd R_2O_4) von Delafontaine,[7] das Decipium $^{III}Dp = 156—171$ desselben[8] und das „Mosandrum" von Lawr. Smith.[9] Das letztere besteht nach Marignac[10] und Delafontaine[11] aus einem Gemisch von Terbium mit anderen Erden. Aber auch einige der übrigen Erden könnten aus Gemischen bestehen, und es ist demnach unmöglich, die Frage nach der Stellung der meisten davon im System schon jetzt mit Bestimmtheit zu beantworten. Doch sei es dem Verfasser erlaubt, wenigstens einige Vermuthungen darüber auszusprechen, um weitere Versuche, die er aus naheliegenden Gründen unmöglich selbst ausführen kann, in dieser Richtung anzuregen.

Bei keiner einzigen der angeführten Erden ist es bis jetzt ernstlich versucht worden, die höhere Oxydationsstufe darzustellen und doch können die meisten seltenen Erdmetalle, mit Ausnahme von Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium (vielleicht auch das $Y\alpha$), welche in der dritten Gruppe stehen, nur nach der Zusammensetzung ihrer höheren Oxydationsstufen in das natürliche System eingereiht werden.

So könnte das Terbium mit seinem dunkel orangegelben höheren Oxyd, welches sich von dem niederen Tb_2O_3 bis jetzt

---

[1] Marignac Compt. rend. XC. 899; Archives des Sc. ph. nat. Mai 1880.

[2] Cleve, Compt. rend. XCI. 381.

[3] Cleve, Compt. rend. XCI. 328.

[4] Cleve, Compt. rend. XCI. 478.

[5] Soret, Compt. rend. LXXXVI. 700, 1062.

[6] Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. LXXXIX. 212.

[7] Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 559; Archives, Mars 1880.

[8] Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 632; Archives, Mars 1880.

[9] J. L. Smith, Compt. rend. LXXXVII. 145, 148, 831.

[10] Marignac, Compt. rend. LXXXVII. 281.

[11] Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII. 600.

nur durch einen Mehrgehalt von 0·59 Sauerstoff unterscheidet, in der VI. Gruppe, 8. Reihe stehen, wobei dem Superoxyd die Formel TbO_3 oder Tb_2O_6 zukommen würde. Sein specifisches Gewicht würde dann etwa 5·3 und das Volumen circa 37 betragen. Auch dürfte es in Ammoniumnitrat weniger löslich sein, als das niedere Oxyd. Seine übrigen Eigenschaften liessen sich durch die Gleichungen:

a) La : Ce = Ce : Di = Di : Tb oder

b) $La_2O_3 : Ce_2O_4 = Ce_2O_4 : Di_2O_5 = Di_2O_5 : Tb_2O_6$

ausdrücken.

Es wäre ebenfalls möglich, dass das Erbium in der V. Gruppe, 9. Reihe als Analogon des Didyms seinen Platz findet, und gleich dem letzteren ein höheres Oxyd Er_2O_5 bildet. Das Yα mit dem Oxyd R_2O_3 könnte als III—9, das Thullium und Yβ (Samarium) mit ihren höheren Oxyden als VI—9 oder VII—9, respective VII—8 gestellt werden, und selbst dann wird es noch im periodischen System leere Stellen geben, die von seltenen Erdmetallen eingenommen werden können (vgl. Tafel I am Schlusse der Abhandlung).

C. Erweiterung der Regelmässigkeit in den Verbindungsformen.

Auffassung der „Molecularverbindungen".

Neben den für die Frankland-Kolbe'sche Valenzlehre charakteristischen Formen der höheren Sauerstoffverbindungen sind bekanntlich auch die für die „typische Valenzlehre" bezeichnenden Verbindungsformen der Wasserstoffverbindungen periodische Functionen der Atomgewichte, mit dem Unterschiede, dass die Zahl der mit einem Atom des Elementes verbundenen Wasserstoffatome mit wachsender Gruppenzahl abnimmt. Von der vierten Gruppe mit gleichem Grenzwerth für RO_2 und RH_4 gelangen wir zur fünften, sechsten und siebenten Gruppe mit den Formen RX_3, RX_2 und RX_1 und endlich zu der achten Gruppe, deren einige Verbindungen, z. B.: Pd_2H, Rh_2H (?) (Th. Willm),[1] Cu_4O, Ag_4O und Ag_2Cl, nach der Form R_2X zusammen-

[1] Th. Willm. Berl. Ber. XIV. 629.

Augit und Magnetit, während der Rückstand aus reinerem Augit und einem Gemenge von Augit und Feldspath besteht.

Ein sehr grobes Gemenge (1 bis 2 Mm. Durchmesser) von Augit, Plagioklas und Biotit, einem starken Elektromagneten ausgesetzt, zerfällt in zwei Theile: der extrahirte besteht aus Augit, Biotit und Plagioklas, welche Einschlüsse von Magneteisen aufweisen, während der andere aus denselben, keinen Magnetit enthaltenden Mineralien besteht.

Es ist daher die Anwendung von grobem Pulver in den meisten Fällen unstatthaft. Die Gegenwart des weit verbreiteten Magnetits kann aber auch bei feinerem Pulver Fehler erzeugen und man muss zur Vermeidung derselben jedes Pulver vorher durch einen Magnetstab von passender Stärke befreien, oder wenigstens die Vorsicht gebrauchen, das zuerst extrahirte Pulver als unrein nicht zu berücksichtigen.

Wird beispielsweise Labrador bei einer Stromstärke von vier Elementen behandelt, so wird anfangs eine beträchtliche Menge davon extrahirt, welche aber, wie eine flüchtige Betrachtung unter dem Mikroskope lehrt, entweder reines Magneteisen darstellt, oder Gemenge von diesem mit der Feldspathsubstanz; der Rest wird aber bei weiterer Behandlung nicht mehr angezogen. Ein Kupferkies von Schemnitz wurde ebenso behandelt, ungefähr der vierte Theil davon wurde sehr rasch extrahirt, während der Rest bei derselben Stromstärke nicht mehr angezogen ward. Es war eben jener erste Theil mit Magneteisen gemengt.

Um gleichmässiges Pulver, welches zum Vergleiche der verschiedenen Mineralien unerlässlich ist, zu erhalten, wurde solches gewählt, welches durch ein Sieb, dessen Maschen 0·18 Mm. Entfernung zeigten, durchgeht, durch ein feineres Sieb aber (Entfernung 0·14 Mm.) nicht mehr durchgelassen wird. Um etwaigen sich bildenden feinen Staub zu entfernen, wurde das Material noch geschlämmt.

Ich gehe nun über zu den Resultaten der einzelnen Versuche:[1] Manche Mineralien werden schon von einer stark magnetischen

[1] Eine ähnliche Methode wandte Delesse zur Bestimmung des Magnetismus von Gesteinen und Mineralien an. Er konnte jedoch dadurch nur den Gehalt von Magneteisen bestimmen, denn dieses war es, welches bei seinen Versuchen extrahirt wurde. (Annal. de chimie et physique, 1849.)

Nadel rasch angezogen; ausser dem Magnetit sind hier zu nennen: Titaneisen von der Iserwiese, von welchem 0·15 Grm. mit der von mir angewandten Nadel (Länge 200 Mm.) sofort vollkommen extrahirt wurden, ferner Hämatit, Chromeisen, Lievrit, welche zwar in geringeren Quantitäten, (ungefähr ein Fünftel obigen Gewichtes wird von jener Nadel auf einmal angezogen), aber doch noch vollständig ausgezogen werden können, dann Siderit, Augit vom Pico da Cruz,[1] Ankerit, welche nur in sehr geringen Mengen (ungefähr 1 bis 2 Mgrm. aus 0·25 Grm) angezogen werden.

Aus einem Gemenge von Magnetit und Chromeisen kann daher mit einer starken Magnetnadel das Magneteisen nicht ganz rein erhalten werden. Wendet man jedoch schwächere an, so kann man durch Versuche ohne sehr grosse Schwierigkeit eine Magnetnadel von solcher Kraft aussuchen, welche auf den Chromit ohne Wirkung bleibt oder nur Spuren davon auszieht und es gelingt alsdann durch wiederholte Versuche und ein allerdings langwieriges Verfahren, den Magnetit oder Ilmenit von Hämatit oder Chromit zu reinigen. Eine Trennung der beiden ersten oder auch der beiden letzten Mineralien untereinander gelingt auf diese Weise nicht.[2]

Versucht man die Einwirkung des Elektromagneten bei einer Stromstärke von zwei Elementen, so erhält man genau die Resultate, wie mit einer stark magnetischen Nadel.

Anwendung von vier Elementen:

Rasch und vollkommen werden angezogen: Magnetit, Hämatit, Ilmenit; werden von diesen nur kleine Mengen zum Versuch genommen, so kann man mit meinem Apparate, ohne den Strom zu unterbrechen, sofort das Mineral am Eisenstabe erhalten.

Eine zweite Stufe bilden die Mineralien Siderit, Almandin, Lievrit, Chromit, Hedenbergit, bei welchen man, um obige Menge auszuziehen, den Strom mehrere Male unterbrechen muss.

An diese reihen sich: eisenreiche Augite, Spinell, Limonit, Arfvedsonit, Ankerit vom Erzberg, bei denen nur wenige Körnchen zugleich angezogen werden und bei denen man daher sehr lange Zeit braucht, um 0·1 Grm. zu gewinnen.

---

[1] Mit 17% Eisenoxydulgehalt.

[2] Manches Titaneisen ist jedoch nur sehr schwach magnetisch.

Pyrit, Kupferkies, Zinkblende, Epidot von Sulzbachthal, lichter Hypersthen, Vivianit werden nur noch in sehr geringen Mengen angezogen, während Biotit, Olivin von Kapfenstein, Strahlstein, Fahlerz, Dolomit gar nicht mehr angezogen wird.

Man kann daher bei dieser Versuchsreihe fünf verschiedene Gruppen aufstellen, von denen die drei ersten mehr oder minder rasch angezogen werden, während die zwei letzten nur spurenweise oder gar nicht anziehbar sind.

Anwendung von sechs Elementen.

Sofort angezogen werden die Mineralien von Magnetit bis Chromit.

Eine zweite Gruppe wird gebildet von den Mineralien: Siderit, Ankerit, Limonit, verschiedenen Augiten, Hornblenden, Epidot, Pyrop.

Eine weitere Gruppe wird gebildet von den Mineralien: Strahlstein, Baikalit, Diopsid (Achmatowsk), Olivin von Kapfenstein, bei denen immer nur wenige Körnchen angezogen werden, während bei der zweiten Gruppe die Anziehung rasch vor sich geht, so dass 0·10 in ungefähr zehn Minuten im Mittel angezogen werden.

Nur in Spuren angezogen werden: Hauyn, Biotit, Nephelin, Zinkblende etc.

Anwendung von acht Elementen:

Nur die vier früher genannten Mineralien werden sofort vollständig angezogen.

Sämmtliche Mineralien der zweiten Gruppe, sowie mancher Olivin, werden ziemlich rasch extrahirt. Von den übrigen Mineralien werden nur kleinere Mengen ausgezogen, mit Ausnahme von Muscovit, Eläolith, Feldspath, welche mikroskopische Einschlüsse eisenhältiger Mineralien enthalten und die nur in Spuren extrahirt werden.

Bei Anwendung von zehn Elementen sind zwei Gruppen zu unterscheiden, von denen die erste sämmtliche Mineralien bis zum Olivin enthält, während die andere alle übrigen hier genannten umfasst. Von den Gliedern der ersten werden zwar nicht alle gleichmässig angezogen, aber die Unterschiede sind weit geringer, so dass sie praktisch nicht mehr in Betracht kommen. Was die zweite Gruppe anbelangt, so geht die Extraction langsam vor

sich, aber man kann schon in 20 Minuten aus 0·5 Grm. Muscovit oder Leucit, ungefähr 0·03 ausziehen.

Um die Anziehungskraft auf die verschiedenen Mineralien etwas genauer festzustellen, wurden die extrahirten Mengen gewogen, wobei selbstverständlich darauf geachtet wurde, dass die Bedingungen, unter welchen die Extraction erfolgte, also Dauer des Versuches, Stromstärke, magnetisches Moment, Korn des Pulvers und angewandte Mengen gleich blieben; da es schwer hält, genau dieselben Pulvermengen bei den diversen Versuchen herzustellen, wurden wenigstens annähernd gleiche Mengen angewendet.

Die folgenden Zahlen geben jene Mengen, welche durch den früher beschriebenen Apparat gleichzeitig angezogen werden, dass heisst, welche erhalten werden, wenn man die Spitze des Stäbchens einige Zeit (circa 1′) mit dem Pulver in Berührung bringt, ohne den Strom zu unterbrechen; thut man dies, so wird eine neue Menge extrahirt, welche der ersteren gleichkommt; bei jedem derartigen Versuche werden anfangs gleiche Mengen extrahirt, vorausgesetzt, dass die Menge des dazu angewandten Pulvers nicht gar zu sehr abgenommen hat. Gewöhnlich wurde bei diesem Versuche der Strom zweimal unterbrochen, um sich zu überzeugen, dass die gewonnenen Quantitäten nahezu die gleichen bleiben.

Bei Anwendung von vier Elementen werden ausgezogen:

Aus	0·22	Grm.	Siderit von Przibram	0·021 Grm.
„	0·24	„	Augit vom Vesuv	0·003 „
„	0·23	„	Epidot von Sulzbach	0·0032 „
„	0·25	„	Augit vom Pico da Cruz . .	0·009 „

Bei den übrigen Silicaten sind die Mengen, welche auf diese Weise erhalten werden, zu geringe, um bestimmbar zu sein.

Bei Anwendung von sechs Elementen erhielt ich folgende Mengen:

Aus	0·24	Grm.	Hämatit vom Gotthard . . .	0·075 Grm.
„	0·235	„	Siderit von Przibram	0·055 „
„	0·248	„	dunklem Ankerit	0·014 „
„	0·245	„	Lievrit von Elba	0·029 „
„	0·25	„	Epidot von Sulzbach	0·0069 „

Aus	0·248	Grm.	Augit vom Vesuv	0·005	Grm.
„	0·25	„	Bronzit	0·0038	„
„	0·26	„	Staurolith von Radegund	0·0040	„
„	0·24	„	Hornblende von Lukow	0·0055	„
„	0·24	„	Strahlstein	0·0035	„
„	0·25	„	Turmalin vom Zillerthal	0·0038	„
„	0·25	„	Vivianit von Bodenmais	0·0017	„
„	0·25	„	Olivin von Kapfenstein	0·0016	„
„	0·24	„	Diopsid von Achmatowsk	0·0011	„
„	0·23	„	Kupferkies von Schemnitz	0·0012	„

Bei Anwendung von acht Elementen werden extrahirt:

Aus	0·23	Grm.	Siderit von Przibram	0·101	Grm.
„	0·08	„	„ „ „	0·072	„
„	0·03	„	Lievrit von Elba	0·025	„
„	0·23	„	„ „ „	0·027	„
„	0·03	„	Epidot vom Sulzbachthal	0·008	„
„	0·24	„	„ „ „	0·004	„
„	0·03	„	Hedenbergit von Tunaberg	0·023	„
„	0·03	„	Hornblende von Mayo	0·011	„
„	0·24	„	Augit vom Pico de Cruz	0·012	„
„	0·035	„	Turmalin vom Zillerthal	0·0030	„
„	0·22	„	„ „ „	0·0045	„
„	0·03	„	Bronzit	0·003	„
„	0·23	„	„	0·0048	„
„	0·03	„	Augit vom Vesuv	0·0033	„
„	0·24	„	„ „ „	0·0060	„
„	0·25	„	Chlorit „ „	0·003	„
„	0·31	„	Biotit vom Vesuv	0·0026	„
„	0·08	„	Strahlstein vom Zillerthal	0·0017	„
„	0·24	„	„ „ „	0·0037	„
„	0·634	„	Diopsid von Achmatowsk	0·0022	„
„	0·608	„	Olivin von Kapfenstein	0·002	„
„	0·25	„	„ „ „	0·002	„
„	0·23	„	Kupferkies von Schemnitz	0·002	„
„	0·23	„	Dkl. Zinkblende v. Rodna [1]	0·0015	„
„	0·24	„	Vivianit	0·0028	„
„	0·25	„	Eisenvitriol	0·002	„

[1] Eisengehalt 5 Perc.

Es geht daraus hervor, dass einige Mineralien, zum Beispiel Siderit, Lievrit, Bronzit, Olivin in gleichen Mengen bei einem einmaligen Versuche extrahirt werden, ob nun sechs oder acht Elemente angewendet werden, während man andererseits auch die Beobachtung macht, dass die Menge des angewandten Pulvers keinen so grossen Einfluss übt auf die Quantität des Extrahirten, wie dies bei Lievrit, Olivin zu ersehen ist.

Wendet man Pulver von verschiedenem Korn an, so sind die Resultate wesentlich andere. Nur bei Magnetit, Ilmenit findet kein Unterschied in den ausgezogenen Mengen statt.

Wendet man Bruchstücke von $1^1/_2$ Mm. Durchmesser an, so werden bei acht Elementen nur noch Lievrit, Siderit, Augit vom Pico, Hedenbergit in nennenswerthen Mengen ausgezogen Augit aus Basalt (FeO-Gehalt 15 Percent) oder vom Vesuv, Pyrit, Pyrop werden nicht mehr oder nur in Spuren angezogen.

Benützt man in der Reibschale zerriebenes, noch zwischen den Fingern fühlbares Pulver, so werden schon bei einem sehr schwachen Strome fast alle Mineralien stark angezogen. Bei acht Elementen wird sogar Biotit rasch angezogen und wird auch Feldspath oder Leucit, der mikroskopische Einschlüsse zeigt, in nennenswerther Quantität extrahirt, so dass also ein solches Pulver nur in sehr seltenen Fällen anwendbar ist.

Zur Vervollständigung dieser Versuche wurden nun Mischungen von verschiedenen Mineralien bei gleicher Korngrösse hergestellt und mit dem Elektromagneten behandelt.

Ein Gemenge von Pyrit, Kupferkies, Hämatit und Ilmenit wird bei vier Elementen dem Elektromagneten unterworfen und gibt dabei letztere beide vollkommen ab, es bleibt ein reiner Rückstand der beiden ersten Mineralien. Arfvedsonit und Ilmenit können bei derselben Stromstärke vollkommen von einander gereinigt werden, doch genügt dazu schon eine stark magnetische Nadel. Dasselbe gilt für Arfvedsonit und Hämatit und selbstverständlich für alle Mischungen von Magnetit mit eisenhältigen Mineralien mit Ausnahme von Ilmenit, Hämatit, Chromit, Lievrit, wo die Trennung nicht ganz vollständig ist. Von Eisencarbonat lässt sich Magnetit nur nach mehreren Operationen mit dem Magnetstabe vollkommen trennen; es bedarf dazu eines nicht stark magnetischen Stabes, da sonst auch ersteres in nennenswerthen

Quantitäten angezogen würde. Pyrit lässt sich von Hämatit, Ilmenit, Chromit bei vier Elementen gut trennen, so dass beide Theile rein erscheinen.

Augit vom Pico da Cruz, wurde mit Hämatit gemengt, bei vier Elementen wird ausser letzterem auch ziemlich viel Augit ausgezogen, wesshalb der Hämatit nicht sehr rein erscheint, erst bei Behandlung mit dem Magnetstabe lässt sich die Trennung durchführen.

Augit vom Vesuv wird mit Hämatit ebenso behandelt und lassen sich beide rein erhalten, wenn die Operation öfters wiederholt wird. Derselbe Augit wurde mit Ilmenit gemengt, wobei die Trennung bei vier Elementen gelingt.

0·08 Grm. desselben Augits wurden mit 1·01 Grm. Olivin von Kapfenstein gemengt und bei derselben Stärke des Stromes behandelt: der ausgezogene Augit enthält nach zweimaligem Ausziehen nur noch wenige (unter dem Mikroskope erkennbare) Olivinkörner. Sehr leicht lassen sich stark eisenhältige Augite, wie die vom Pico da Cruz, oder Arfvedsonit, Hedenbergit von jenem Olivine bei vier Elementen trennen.

Olivin von Kapfenstein und Biotit vom Vesuv lassen sich nur wenn der Biotit in grösseren Splitterchen vorhanden ist, trennen; dagegen wird Augit vom Vesuv leicht von obigem Biotit getrennt.

Bei vier Elementen lässt sich auch dieser Augit vom Leucit gut trennen, doch sind diese Operationen langwierig, wegen der kleinen Mengen, die zugleich ausgezogen werden.

Es wird ein Gemenge von Arfvedsonit und Diopsid von Achmatowsk und zwar bestehend aus 0·37 des ersteren und 0·13 des letzteren; bei 4 Elementen Stromstärke dem Elektromagneten unterworfen, nach einviertelstündiger Behandlung werden ausgezogen 0.047, in welchem Gemenge jedoch nicht nur Arfvedsonit, sondern auch kleine Mengen von Diopsid vorhanden sind; man ist genöthigt, dieses abermals zu behandeln, um annähernd reines Pulver zu erhalten.

Kupferkies wird von Lievrit bei vier Elementen vollständig getrennt; nicht so vollständig ist die Trennung von Pyrop und Ankerit. Almandin wird von Bronzit, Aktinolith, Turmalin bei vier Elementen nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Operation ziemlich vollständig getrennt, während Epidot und

Ankerit nicht mehr leicht getrennt werden können; dasselbe gilt für Olivin von Kapfenstein und Strahlstein; man muss die Operation sehr oft wiederholen, erhält aber nur sehr kleine Mengen.

Hypersthen und Kupferkies können von einander getrennt werden, Gemenge von Diopsid (Achmatowsk) und Bronzit, 0·05 Grm. vom ersten, 0·03 Grm. vom letzteren, lassen sich nicht ganz rein zerlegen, dasselbe gilt von Hypersthen und Arfvedsonit.

Behandelt man ein Gemenge von 0·045 Arfvedsonit mit 0·05 Olivin (Kapfenstein) bei sechs Elementen mit dem Elektromagneten, so werden bei öfterer Wiederholung der Operation beide nahezu rein erhalten. Arfvedsonit und Biotit können gut von einander getrennt werden.

Ein Gemenge von 0·25 Strahlstein und 0·31 Pyrop (Böhmen) wird bei derselben Stromstärke bei öfterer Wiederholung annähernd zerlegt. Eine Trennung von Augit vom Vesuv von Hämatit, Ilmenit ist bei dieser Stromstärke nicht vollkommen möglich.

Augit [1] von der Insel Santiago wird von Hauyn bei derselben Stärke des Stromes sehr gut getrennt.

Augit vom Pico da Cruz oder aus dem Foyait wurde, wenn er vorher mit Pyrit gemengt wurde, bei dreimaliger Wiederholung der Operation ganz rein erhalten. Dagegen können Pyrit und Augit vom Vesuv nicht mehr ganz gut getrennt werden. Von nahezu gleichen Quantitäten von Pyrit und Strahlstein wurden gleiche Mengen extrahirt. Durch öfteres Wiederholen der Operationen, indem man die extrahirten Mengen nochmals behandelt, lässt sich übrigens anfangs nicht sehr reines Material, nahezu unvermischt erhalten, doch ist es schwer, grössere Mengen zu erhalten.

Bei Anwendung von acht Elementen können nur solche Gemenge zerlegt werden, deren Eisengehalt schon stark differirt, da aus dem Vorhergegangenen klar wird, dass schon Mineralien, die sechs bis acht Percent Eisen enthalten, wie Idocras, Turmalin, in erheblichen Quantitäten angezogen werden.

Es können aber Gemenge eines eisenhaltigen Minerals Augit, Turmalin, Hypersthen, Ankerit, Epidot mit sehr schwach eisenhaltigen, wie Hauyn, Leucit und Feldspath, bei denen nur Einschlüsse eisenhaltiger Mineralien vorkommen, leicht getrennt

[1] Mit 15 Percent FeO.

werden. Augite mit 17 Percent Eisenoxydulgehalt lassen sich andererseits von Olivin, Kupferkies, Strahlstein, Biotit nahezu ganz isoliren.

Auch Gemenge von Augit und Leucit, von Augit, Hauyn, Augit, Labrador, ferner von Epidot und Feldspath oder Siderit und Dolomit konnten leicht getrennt werden.

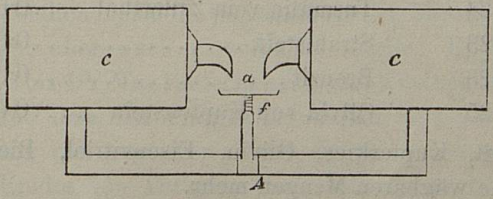
Wendet man einen noch stärkeren Strom an, etwa von 12 Elementen, so gelingt bei meinem Apparate die Trennung nicht mehr vollkommen; es werden dann Gemenge, welche als einen Bestandtheil Leucit, Nephelin, Plagioklas, also Mineralien, die nur durch die Einschlüsse von eisenhaltigen Mineralien auf den Elektromagneten wirken, aufweisen, nicht mehr zerlegbar sein, da auch bei diesen Mineralien alsdann nicht zu vernachlässigende Mengen angezogen werden. So wurde aus einem Gemenge von Augit und Nephelin in den Proportionen von circa 1:2 ein anderes Gemenge erhalten, in welchem die beiden Mineralien nunmehr in den Proportionen 3·5:1 enthalten waren. Aus einem Gemenge von Augit und Leucit, in den Proportionen 1:4, wurde ein Gemenge extrahirt, welches 3·8 Augit gegen 1 Leucit enthält. Man kann auf diese Weise also das eisenhaltige Mineral zwar concentriren, aber nicht mehr ganz rein erhalten, selbst wenn man die Gemenge wiederholt mit dem Elektromagneten behandelt.

Operirt man bei Gemengen mit Pulver von verschiedenem Korn, so sind die Resultate nur dadurch verschieden, dass man mit feinerem rascher zum Ziele kommt, als mit gröberem, doch werden alsdann die Fehlerquellen bedeutender, während bei zu grobem Korn stärkere Apparate angewendet werden müssen; wird jedoch hier eine gewisse Grenze überschritten, so lässt sich eine Trennung überhaupt nicht mehr durchführen, da man kein homogenes Material hat.

Man kann auch noch auf eine andere Art die Anziehung des Elektromagneten auf die Mineralien prüfen, doch scheint mir diese Methode weniger genau. Man kann nämlich die Beobachtung machen, dass ein etwas stärkerer Elektromagnet, z. B. der bisher angewandte, bei einem Strome von 10—12 Elementen, stark eisenhältige Mineralien schon aus einer gewissen Entfernung anzieht, während die schwächeren nur bei unmittelbarer Berührung angezogen werden. Am besten wendet man, um die Distanz zu

messen, bei welcher die Anziehung eben beginnt, einen hufeisenförmigen Elektromagneten an. Bringt man nun die einzelnen Mineralien immer unter denselben Bedingungen, also namentlich gleichförmig gepulvert vor die Pole des Instrumentes, so wird die Entfernung von denselben im Momente, wo die Anziehung gerade beginnt, zu messen sein. Doch ist diese Art der Bestimmung weit schwieriger als die früher angewandte Wägung der ausgezogenen Mengen, da die Distanzunterschiede keine sehr grossen und in der Praxis schwieriger zu messen sind. Um aber auch in dieser Hinsicht Versuche anzustellen, wurden mehrere Mineralien einem sehr kräftigen Elektromagneten unterworfen.

Zu diesem Zwecke wurde ein, aus zwei horizontal einander gegenüberstehenden mit Draht umwickelten Eisencylindern *C* (Länge 48 Cm., Durchmesser 18 Cm.), welche durch Eisenstäbe verbunden sind, bestehender Hufeisenmagnet angewendet, der die in der Abbildung gegebene Form besitzt. Um die Distanzen zu



messen, wird ein Messingtischchen in *A* aufgeschraubt, auf welches die Glasplatte gelegt wird, auf der das Pulver gleichmässig ausgestreut wird. Das Tischchen ist verschiebbar, so dass man beliebig die Distanz zwischen den hakenförmig gekrümmten Polen *a* des Elektromagneten und der Glasplatte ändern kann, wobei durch eine am Fusse *f* des Tischchens angebrachte Scala diese Entfernung messbar wird (Stromstärke 6 Elemente).

Zuerst wurden die Mengen bestimmt, welche bei vollständiger Berührung des Pulvers mit den Polen, ohne den Strom zu unterbrechen, extrahirt wurden.

Aus	0·25	Grm. Ilmenit	0·246 Grm.
„	0·23	Siderit	0·204
„	0·245	Lievrit	0·208
„	0·25	Almandin	0·209
„	0·25	Idocras (Ala)	0·020
„	0·26	Epidot	0·06

Aus 0·247 Grm. basalt. Hornblende von Lukow 0·022 Grm.
„ 0·24 Augit vom Vesuv .....0·019
„ 0·24 Turmalin vom Zillerthal .....0·016
„ 0·24 Strahlstein .....0·013
„ 0·25 Bronzit .....0·018
„ 0·25 Olivin von Kapfenstein .....0·010
„ 0·25 Pleonast vom Monzoni .....0·055
„ 0·25 Rutil .....0·01.

Bei einer Entfernung von $^3/_4$ Mm. wurden extrahirt:

Aus 0·25 Grm. Almandin .....0·13 Grm.
„ 0·235 Siderit .....0·127
„ 0·24 Lievrit .....0·100
„ 0·26 Epidot .....0·020
„ 0·24 Hämatit .....0·133
„ 0·245 basaltische Hornblende 0.008
„ 0·23 Augit vom Vesuv .....0·007
„ 0·24 Turmalin vom Zillerthal .....0·0033
„ 0·23 Strahlstein .....0·0028
„ 0·25 Bronzit .....0·0042
„ 0·25 Olivin von Kapfenstein .....0·0008.

Vivianit, Kupferkies, Olivin, Eisenvitriol, Biotit, Chlorit liefern keine wägbaren Mengen mehr.

In Bezug auf das Maximum der Entfernungen, bei welchen überhaupt bei diesem Apparate noch eine Anziehung bemerkbar ist, ergab sich Folgendes (bei einem Strome von sechs Elementen):

Magnetit .....12 Mm.
Hämatit 6
Siderit 5
Lievrit ..... 4·7
Hedenbergit ..... 4·3
Almandin ..... 4·9
Augit vom Pico da Cruz ..... 4·0
Augit von Praya ..... 3·7
Epidot ..... 3·7
Augit aus Basalt[1] 3
Hornblende ..... 2·8
Pleonast ..... 3·7

[1] Fundort Insel Santiago. FeO-Gehalt 14 Percent.

Augit vom Vesuv..... 2·5
Idocras..... 2·4
Turmalin..... 2·1
Strahlstein..... 1·7
Olivin..... 0·8
Vivianit..... 0·6,

Diese Verschiedenheit der Attractionsfähigkeit lässt sich auch zur Zerlegung von Mischungen verwerthen. Durch Versuche wurde indessen festgestellt, dass auch Substanzen, welche sonst sich vollkommen neutral verhalten, wenn sie viel Magnetiteinschlüsse haben, noch sehr gut in der Entfernung von 3 bis 4 Mm. angezogen werden, so namentlich Olivin, Augit, Leucit, mit sehr viel Magnetiteinschlüssen. Ein sehr dichter Basalt wurde z. B. bei 3 Mm. Entfernung vollkommen angezogen. Ebenso werden die Mineralien bis zum Lievrit auf 3 Mm. Entfernung sehr rasch angezogen. Man kann sich immerhin dieser Eigenschaft bedienen, um die Oxyde: Magnetit, Titaneisen, Hämatit zu entfernen; aber auch eisenreiche Augite, Epidot, Granat können bei 2 bis $1^1/_2$ Mm. Entfernung ziemlich vollständig extrahirt werden, ohne dass die übrigen Mineralien mitgerissen werden. Die Trennung von Augit von Olivin, Granat von Strahlstein und Glimmer, Epidot von Turmalin lässt sich daher auf diese Art bewerkstelligen und geht sehr rasch vor sich, vorausgesetzt, dass die Substanzen nicht sehr viel Magneteisen enthalten, doch sei bemerkt, dass die gewöhnlichen mikroskopischen Magnetiteinschlüsse die Attractionsfähigkeit nur wenig erhöhen, erst wenn nichthomogenes, grössere Magnetitkörner enthaltendes Pulver behandelt wird, wie bei sehr feinkörnigen Gesteinen, wird die Methode, wie überhaupt die Anwendung des Elektromagneten unbrauchbar.

Aus der Gesammtheit der Versuche ergibt sich nun Folgendes:

Die geringere oder grössere Attractionsfähigkeit der einzelnen Mineralien hängt nicht von der absoluten Menge des Eisens, auch nicht einmal immer von der Menge des Eisenoxydes oder Eisenoxydules der betreffenden Verbindung ab. Die Oxyde Hämatit, Ilmenit zeigen die grösste Attractionsfähigkeit. Hieran reiht sich das Eisencarbonat mit FeO, der Almandin, der Lievrit (mit $20Fe_2O_3$ 35FeO), der Hedenbergit mit 27FeO, das Eisen-

magnesiumcarbonat, der Ankerit mit 20FeO, welchem der Limonit fast gleich steht. An diese reihen sich die eisenreichen Augite und Hornblenden, Arfvedsonit ($26Fe_2O_3$), Augit vom Pico da Cruz (17FeO), Epidot $15Fe_2O_3$, Augit vom Vesuv (10FeO, Fe_2O_3), Pyrop und Turmalin (9FeO), die eisenärmeren Augite und Hornblenden, die Olivine, mit Ausnahme einiger sehr eisenreichen, wie der vom Pico da Cruz, welcher nach dem Epidot rangirt, dann die eisenreichen Sulfide, welche trotz dieses hohen Eisengehaltes sehr geringe Attractionsfähigkeit besitzen, und der 45 Percent an Eisenoxyden aufweisende Vivianit, sowie auch der Eisenvitriol.

Den Schluss bilden der Glimmer, Chlorit und die sehr eisenarmen Silicate, wie Diopsid, Hauyn und solche, welche winzige Einschlüsse von Eisenmineralien enthalten, wie Nephelin und Leucit.

Es wäre von Interesse, alle diese Mineralien auch in anderer Hinsicht noch zu prüfen, nämlich in Bezug auf ihre Einwirkung auf die Magnetnadel; ich behalte mir vor, bei einer anderen Gelegenheit auf diese Einwirkung der verschiedenen Eisenverbindungen zurückzukommen, ein Eingehen an dieser Stelle würde jedoch ausser dem Bereiche dieser Mittheilung liegen.

Im Folgenden gebe ich nun die Reihenfolge der hier wichtigeren Mineralien nach ihrer Attractionsfähigkeit, wie sie sich aus meinen Versuchen ergibt; durch weitere Studien dürfte sich diese Scala noch completiren lassen, wie sie denn der Verbesserung noch bedürftig ist. Es wurden diejenigen Mineralien, welche wenig Unterschiede in Bezug auf ihre Anziehung zeigen, in eine Horizontalreihe gesetzt.

Magnetit,
Hämatit, Ilmenit,[1]
Chromit, Siderit, Almandin,
Lievrit, Hedenbergit, Ankerit, Limonit,
Eisenaugit[2], Pleonast, Arfvedsonit,

---

[1] Der Ilmenit von der Iserwiese wirkt stark auf eine gewöhnliche Magnetnadel ein, während andere wirkungslos bleiben; ersterer ist in der Scala gleich neben den Magnetit zu stellen, vielleicht dürfte die Ursache dieses Verhaltens in Magnetiteinschlüssen zu suchen sein.

[2] Es sind damit solche gemeint, die 15—20 Percent an Oxyden des Eisens enthalten.

Hornblende, lichte Augite, Epidot, Pyrop,
Turmalin, Bronzit, Idocras,
Staurolith, Actinolith,
Olivin, Pyrit, Kupferkies,[1] Vivianit, Eisenvitriol,
Fahlerz, Bornit, Zinkblende,[2] Biotit, Chlorit, Rutil,
Hauyn, Diopsid, Muscovit,[3]
Nephelin, Leucit, Dolomit.

II. Anwendung des Elektromagneten behufs mechanischer Trennung.

Es tritt nun die Frage auf, auf welche Weise die verschiedene Anziehungskraft des Elektromagneten praktisch zur mechanischen Trennung der Mineralien verwerthbar sein wird. Dabei sind die folgenden Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn es sich darum handelt, ein Mineral, sei es behufs Bestimmung des specifischen Gewichtes, sei es behufs chemischer Untersuchung von Beimengungen zu reinigen, so wird sich bei Anwendung des Elektromagneten rasch und ohne grosse Schwierigkeit reines Material in den meisten Fällen erreichen lassen. Hat man ein theoretisch eisenfreies Mineral von Beimengungen zu befreien, welche durch eisenhaltige Mineralien verursacht sind, so wird man das feinere Pulver bei ziemlich starkem Strome, etwa sechs bis acht Elementen, dem Elektromagneten unterwerfen und so leicht rein erhalten. Es wird dabei ein feines Pulver am besten verwendbar sein, da der Einfluss der Adhäsion hier nicht schädlich ist und höchstens einen kleinen Substanzverlust verursacht. So wird man leicht Feldspath, Leucit, Nephelin nahezu rein erhalten können. Auch bei der Untersuchung der Erze wird die Behandlung mit dem Elektromagneten sehr wichtig sein, da man durch dieselbe das so vielfach verbreitete Magnet-

[1] Manche Kupferkiese werden sehr stark angezogen, ja sogar von einer starken Magnetnadel; hier liegt wahrscheinlich eine Beimengung von Magnetit vor.

[2] Es ist hier die dunkelbraune eisenhaltige Zinkblende gemeint, die lichten sind zum Nephelin zu stellen.

[3] Bei den Glimmern ist die Einreihung sehr schwierig, da es schwer ält, Pulver von einem bestimmten Korn herzustellen, ganz fein gepulverter Biotit ist neben den Actinolith zu stellen.

eisen und sonstige Beimengungen eisenhältiger Mineralien eliminiren kann.

Handelt es sich dagegen darum, eisenhältige Mineralien zur Untersuchung zu isoliren, so wird man besser einen schwächeren Apparat anwenden, um nicht auch andere theoretisch eisenfreie, aber durch Einschlüsse verunreinigte Mineralien mitzureissen; dabei wird man daher auch allzu feines Pulver meiden müssen.

2. Ausser zur Isolirung und Reinigung von Mineralien leistet die Methode grosse Dienste bei petrographischen Untersuchungen, sowohl zur Erkennung der einzelnen Gemengtheile als auch zur Zerlegung der Gesteine, zu welchem Zwecke auch die Trennungsmethode vermittelst Quecksilberjodid bereits angewandt wird; wenngleich die hier besprochene Methode an Genauigkeit und Bequemlichkeit jener in vielen Fällen nachsteht, so kann sie doch wieder andererseits zum Ziele führen in Fällen, wo die Trennung vermittelst des specifischen Gewichtes nicht anwendbar ist, und scheint sie daher berufen, letztere zu ergänzen.

Will man die zu isolirenden Gesteingemengtheile nicht nur chemisch sondern, auch optisch prüfen, so muss man sehr kräftige Apparate und ein grobes Pulver anwenden. Hat man dagegen die Absicht, eine möglichst vollkommene Trennung der Gemengtheile durchzuführen, so ist je nach der Structur des Gesteines mehr oder weniger feines Pulver nothwendig.

Bei einem Granite z. B. kann man schon mit einem weniger kräftigen Magneten Hornblende und Magnetit isoliren, welche untereinander dann durch den Magnetstab getrennt werden können. Bei Gesteinspulver von dem früher angegebenen Korne, wird auf diese Weise der Glimmer zurückbleiben. Um den letzteren von dem Quarz und dem Feldspathe zu befreien, muss man hierauf das feine Pulver mit einem sehr kräftigen Elektromagneten behandeln und dabei einen starken Strom anwenden, welcher nur den Quarz mit dem Feldspath gemengt, zurücklässt. Man sieht also, dass vermittelst des Elektromagneten eine theilweise, aber nicht vollständige Zerlegung des Granites möglich ist. Hat man aber vorher eine mechanische Trennung des groben Pulvers vorgenommen, so gelingt die Zerlegung weit besser; in der That braucht man nur die dunklen Gemengtheile: Glimmer, Hornblende, Magnetit, mit der Pincette auszuklauben,

so lassen sich diese drei mit dem Elektromagneten gut trennen, und auch den Quarz und den grösstenTheil des Feldspathes kann man mit demselben von etwa zurückgebliebenem Muscovit befreien; hiedurch lässt sich auch eine aproximative Schätzung der Quantitäten der Gemengtheile erzielen.

In den meisten Fällen aber wird es zweckmässiger sein, etwa den Quarz, der an seinem Fettglanze doch gut kennbar ist, mit der Pincette zu entfernen, dann die Hornblende mit dem Elektromagneten auszuziehen und schliesslich Feldspath von Glimmer zuerst annähernd vermittelst der Lösung zu trennen und zum Schlusse nochmals mit einem kräftigen Apparat den Glimmer vom Feldspathe zu befreien, letzterer wird dann ziemlich rein erhalten. Ein diesbezüglicher Versuch mit einem aus Biotit, wenig Muscovit, Hornblende, Quarz, Feldspath und etwas Magneteisen bestehenden granitischen Gesteine gab günstige Resultate.

Ein Syenit von S. Vincent, aus Orthoklas, etwas Plagioklas und Nephelin, dann Augit, Biotit und Hornblende bestehend, wurde, mit einem Hufeisenmagneten bei sechs Elementen behandelt, nachdem vorher bei grosser Entfernung von den Polen der Magnetit aus dem Pulver ausgezogen worden war. Es gelang die Trennung von den erstgenannten eisenfreien Mineralien ziemlich gut, da von diesen nur sehr wenige, Einschlüsse enthaltende, mitgerissen worden waren. Dieselben konnten mit der Pincette entfernt werden. Biotit wurde von Augit und Hornblende durch abermalige Behandlung mit dem schwächeren Elektromagneten bei acht Elementen getrennt.[1]

Bei porphyrartig ausgebildeten Gesteinen wird am besten eine mechanische Trennung durch Ausklauben vorausgeschickt werden, wenn es sich um Isolirung behufs Bestimmung des specifischen Gewichtes, optischer Untersuchung oder Analyse handelt; das derartig gewonnene unreine Material kann dann mit dem Elektromagneten gereinigt werden. Bei einem Quarzporphyr wurden zuerst die Feldspathe ausgesucht[2], diese von den Ein-

[1] Bei allen hier erwähnten Versuchen wurde Pulver von demselben Korne, wie früher erwähnt, angewandt, wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil betont wird. Zu denselben dienten die früher beschriebenen zwei Apparate.

[2] In allen Fällen ergab es sich, dass die mechanische, mit der Pincette durchgeführte Trennung den übrigen vorauszugehen habe, nicht umgekehrt.

schlüssen Augit, Magnetit gereinigt, dann die Grundmasse, die glasiger Natur war, und Einsprenglinge von Magnetit, Augit und Orthoklas enthielt, behandelt. Ersterer wurde mit dem Magnetstabe ausgezogen, hierauf der Augit mit einem nicht zu starken Elektromagneten nahezu rein (nach wiederholten Operationen) erhalten. Der Rest bestand aus Glasbasis, Feldspath und Quarz. Da die Feldspathe sehr klein waren, so waren sie von der Glasbasis nicht zu befreien und wurden mit derselben bei einem starken Strome angezogen, der Quarz blieb zurück. Dadurch wurde immerhin eine annähernde Bestimmung der quantitativen Mineralzusammensetzung ermöglicht, und wenn auch die genaue chemische Zusammensetzung der Glasbasis nicht ermittelt werden konnte, so war es trotzdem möglich, ein weit reineres Material zu erhalten, als es ohne die Methode der Fall gewesen wäre. Jedoch muss bemerkt werden, dass diese Operationen, da man nicht sehr kräftige Elektromagnete anwenden darf, ungemein langwierig sind, wenn man nur irgendwie genaue Resultate erhalten will. Desshalb ist es von Vortheil, die Trennung vermittelst der Quecksilberjodidlösung damit zu verbinden. Wendet man diese bei dem genannten Quarzporphyre an, so lassen sich Magnetit, Biotit, Augit, Hornblende von dem Quarz und der Glasbasis mit Feldspath trennen; letzteren sucht man am besten vorher makroskopisch durch Ausklauben zu trennen, und mit dem Elektromagneten lässt sich die Glasbasis vom Quarz leicht trennen, während die erstgenannten Mineralien ebenfalls damit isolirt werden können; selbstverständlich lassen sich Augit und Hornblende auf keine Weise von einander trennen.

Ein Nephelinsyenit von der Insel Antao, aus Augit, Hornblende, Magnetit, Orthoklas, Plagioklas und Nephelin bestehend, wurde folgendermassen zerlegt:

Zuerst wurde der Magnetit mit dem Magneten ausgezogen, dann folgten Augit, Hornblende und es blieben Nephelin und Feldspath zurück; es wurde zuerst wieder bei starkem Strome der Nephelin ausgezogen, doch gelang die Trennung nicht vollständig, wesshalb noch mit verdünnten Säuren gearbeitet wurde; so gelang wenigstens eine approximative Isolirung.

Das Gestein besteht nach diesen Resultaten aus

Magnetit	5 Perc.
Augit und Hornblende	30 „
Nephelin	10
Feldspath	35
Zwischenproducte aus Feldspath und Nephelin	20.

Ein aus Olivin, Augit, Hauyn, Magnetit bestehendes Gestein von der Insel Antao wurde bei schwachem Strome, sechs Elementen, mit dem Elektromagneten behandelt, nachdem vorher das Magneteisen ausgezogen war. Es wurden nahezu 40 Percent ziemlich reinen Augites, der aber noch mit etwas Olivin gemengt war, erhalten. Der Rückstand wurde bei einem Strome von acht Elementen behandelt und circa 20 Percent eines Gemenges, welches vorzugsweise aus Olivin und etwas Augit bestand, ausgezogen, während circa 35 Percent aus Hauyn mit etwas Olivin (der Magnetiteinschlüsse zeigte) zurückblieben, der nicht mehr getrennt werden konnte. Die Menge des Hauyns beträgt nach dem Schwefelsäuregehalt des Gesteins 28 Percent. Man hat also hier Gestein aus circa 45—48 Percent Augit, 18—22 Percent Olivin, 5—7 Percent Magnetit, 28 Percent Hauyn bestehend. Die Resultate sind aber nur sehr approximative. Hier war übrigens die Trennung vermittelst des specifischen Gewichtes nicht anwendbar, da Olivin und Augit auf diese Weise absolut nicht zu trennen waren.

Aus einem Foyait von St. Vincent, welcher aus Orthoklas, Nephelin, Augit, etwas Hornblende, Magnetit und accesorischem Analcim besteht, wurden bei einer Gesammtmenge von 0·37 Grm., 0.095 Grm. Augit, Magnetit und Hornblende ausgezogen. Nephelin und Orthoklas waren nicht trennbar, Magnetit wurden 3 Percent ausgezogen.

Aus einem Phonolith von Praya, welcher aus Orthoklas, Nephelin, Augit und Magnetit besteht, wurden bei einer Gesammtmenge von 4 Grm. zuerst 0·15 Magnetit entfernt, dann mit dem starken Apparate eine Mischung von Augit und Nephelin ausgezogen, welche mit dem Jodquecksilber zerlegbar war. Es ergab sich:

Augit.....0.463 Grm.
Nephelin.....2·1.

Man erhält demnach für diesen Phonolith:

Magnetit	4 Percent
Augit	11
Nephelin	48·5
Orthoklas	25·5
Zwischenproducte von vorherrschendem Feldspath mit Nephelin	11
	100.

Also eine allerdings nur approximative quantitative Bestimmung der Gesteinsgemengtheile.

Aus einem Hornblendephonolith von der Insel Mayo (Capverden) wurden zuerst mit der Goldschmidt'schen Lösung gewonnen:

Feldspath und Nephelin.....13·5 Grm.
mit etwas Hornblende
Hornblende, Nephelin und Magnetit ...1·45

Zuerst wird letzterer ausgezogen (0·35 Grm.), dann mit dem Hufeisenelektromagneten bei schwachem Strome (zwei Elemente) 0·8 Grm. Hornblende Der Rückstand lieferte bei Verstärkung des Stromes noch weitere 0·3 Grm. Hornblende.

Der erste Theil wird mit dem schwachen Elektromagneten bei acht Elementen behandelt und liefert 0·95 Grm. Hornblende. Der Rest besteht aus Nephelin und Orthoklas, welche unter Anwendung von sechs Elementen von dem kräftigeren Apparate in zwei Theile zerlegt werden: 6 Grm. Nephelin und einem grösstentheils aus Orthoklas mit etwas Nephelin bestehenden Reste. Man hat demnach hier circa 13 Percent Hornblende, 3 Percent Magnetit, 44—50 Percent Nephelin und über 35 Percent Orthoklas.

Ein Glimmerschiefer von Radegund, aus Glimmer, Granat, Feldspath, Quarz bestehend, wird zuerst mit dem stärksten Apparate behandelt, wobei nach längerer Behandlung Glimmer und Granat ausgezogen werden. Letzterer wird durch Ausziehen bei nicht unmittelbarer Berührung ausgezogen und es bleibt ein

Rückstand aus Feldspath, Quarz und etwas Glimmer, welcher mit dem Elektromagneten nicht mehr zerlegbar ist.

Bei dichten Gesteinen werden die Operationen complicirter und schwieriger, besonders wenn Magneteisen vorhanden ist. Bei einem Magmabasalte war eine Isolirung unmöglich, da das überall verbreitete Magneteisen dieselbe hinderte. Auch die Trennung mit der Quecksilberjodidlösung misslang hier vollkommen.

Bei einem dichten Feldspathbasalte von der Insel Santiago wurde zuerst der Magnetit ausgezogen: 0·65 Grm. Hierauf wurde der Rest mit der Lösung behandelt: 6·9 Grm. ergaben 4·9 Grm. Augit, 2 Grm. Plagioklas, beide aber unrein. Aus ersterem wurden 2·5 Grm. reiner Augit bei sechs Elementen durch den schwachen Elektromagneten gewonnen, während anderseits aus dem letzteren 1·4 Grm. reiner Plagioklas gewonnen wurde; man hat demnach:

Magnetit	0·65 Grm.
Augit	2·5
Plagioklas	1·4
Augit mit Plagioklas und Olivin	2·4
Augit und Plagioklas	0·6.

Es konnte jedoch aus jener Menge von 2·4 Grm. noch 0·4 Grm. Augit und 0·5 Grm. Olivin gewonnen werden, so dass man ungefähr folgende Zusammensetzung bestimmen kann:

Magnetit	circa 9	Percent
Augit	39—46	„
Olivin	6—10	„
Plagioklas	32—44	„

Hier ist also die quantitative Bestimmung schon etwas unsicherer. Nicht zu vergessen ist aber, dass die Bausch- und Partialanalysen diese Bestimmungen nicht nur controliren, sondern in vielen Fällen auch ergänzen, so dass mit Zuhilfenahme beider Mittel sich öfters eine genauere Darstellung der quantitativen Zusammensetzung geben lässt.

Aus einem zweiten Basalte von demselben Fundorte wurden aus 4·9 Grm. extrahirt 0·25 Grm. Magnetit und mit dem Elektromagneten 2·8 Grm. bei acht Elementen, bei sechs Elementen wurden aus diesem nur 2·4 Grm. ausgezogen, der Rückstand besteht aus Olivin mit etwas Augit.

Diese 2·4 Grm. sind nahezu reiner Augit mit etwas Olivin gemengt. Der Rückstand bei acht Elementen besteht aus Augit, Plagioklas, Olivin; mit der Lösung erhält man aus demselben einerseits ein Gemenge von Plagioklas, Olivin mit etwas Augit, welche bei sechs Elementen behandelt, einen nahezu reinen Rückstand von Plagioklas zurücklassen; der ausgezogene Theil besteht aus Olivin und Augit. Ich erhielt auf diese Art 0·97 Grm. Plagioklas, während das zweite durch die Lösung erhaltene Gemenge aus Augit, Plagioklas, Olivin und nicht homogenem Materiale bestehend, im Ganzen 0·9 Grm., nicht weiter zerlegbar ist.

Bei der Zerlegung der Gesteine wird man im Allgemeinen am sichersten und raschesten zum Ziele gelangen, wenn man die Mittel besitzt, die Attractionsfähigkeit des Elektromagneten möglichst zu variiren. Zu diesem Zwecke ist es praktisch, wenn man nicht einen, sondern zwei Apparate zur Disposition hat, wovon der eine, sehr kräftige, bei vier bis sechs Elementen unter Variirung der Distanz des Pulvers von den Polen gebraucht wird, während der andere schwächere bei unmittelbarer Berührung des Pulvers mit den Polen des Elektromagneten bei verschiedenen Stromstärken (zwei bis zehn Elementen) angewandt wird. Indem man mit dem erstgenannten beginnt, kann man die Oxyde, stark eisenhaltige Silicate, Augit, Epidot etc. ausziehen, ohne Olivin, Biotit oder schwach eisenhaltige Augite, Hornblenden nachzuweisen. Die übrigen Mineralien, welche keine so bedeutenden Unterschiede in Bezug auf die Attractionsfähigkeit zeigen, lassen sich dann besser mit einem schwächeren Apparate (in unmittelbarer Berührung des Pulvers mit den Polen) trennen, wenn man verschiedene Stromstärken anwendet, da bei den kräftigen Elektromagneten, wie oben gezeigt wurde, die Trennung solcher schwieriger gelingt. In manchen Fällen, wenn man rasch die eisenhältigen Mineralien von den übrigen trennen will, wird es gut sein, bei directer Berührung des Pulvers mit den Polen, jene vollständig auszuziehen und sie dann mit dem anderen Apparate weiter zu zerlegen.

Man kann sich trotzdem nicht verhehlen, dass die Methode noch keine vollkommene ist und mancherlei Mängel hat. Störend wirkt der Umstand, dass man, um die richtige Stärke des Elektromagneten ausfindig zu machen, längere Zeit umhertasten muss

Zu diesem Zwecke ist es gut, für jeden Apparat bei verschieden starken Strömen mit Mineralien, deren Eisengehalt bekannt ist, eine Scala herzustellen, um die Attractionsfähigkeit bei den verschiedenen Strömen festzustellen. Selbstverständlich ist es nothwendig, die qualititative mineralogische Zusammensetzung eines Gesteins vorher durch das Mikroskop zu ermitteln, ehe man zu der quantitativen übergeht. Wenn auch letztere nicht immer ermittelt werden kann, so leistet die Methode doch zur Isolirung von Mineralien unschätzbare Dienste.

Aus allen diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen:

1. Dass zur Reinigung der Mineralpulver der Elektromagnet grosse Dienste leistet, und dass er auch in vielen Fällen erlaubt, Mineralien zu isoliren, die sonst unmöglich rein erhalten werden könnten.

2. Dass seine Anwendung bei der Isolirung der Gesteinsgemengtheile die Trennungsmethode vermittelst des specifischen Gewichtes wesentlich ergänzt und bei petrographischen Untersuchungen, wenn sie auch keine vollständige Trennung ermöglicht, doch von grösstem Nutzen ist, und dass sie endlich auch in manchen Fällen eine, wenn auch nur allgemeine Übersicht über die quantitative Zusammensetzung der Gesteine zu geben vermag.

Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Die in den folgenden Zeilen beschriebenen theils fremden, theils eigenen Beobachtungen sind vielleicht geeignet, zu den zahlreichen Unterschieden, die man sowohl in den physikalischen wie in den chemischen Eigenschaften der primären und secundären Alkohole seit langer Zeit kennt, einen neuen hinzuzufügen. Ich enthalte mich jeder Speculation zur Erklärung der zu besprechenden Eigenschaften und begnüge mich damit, die einfachen Thatsachen vorzulegen, weil die Beobachtungen nicht so weit abgeschlossen sind, um endgiltige, allgemeine Resultate aus ihnen ziehen zu können, und andere Aufgaben mich vor der Hand verhindern, dieser Frage nachzugehen.

Es ist eine bekannte Thatsache, auf die schon die ersten Entdecker der Aminbasen hingewiesen haben, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Alkyljodür die vier möglichen Verbindungen bis zum Tetraalkylammoniumjodür entstehen. Man machte nun aber bei den Versuchen, die von Hofmann entdeckte allgemeine Methode für die Synthese von Senfölen auch zur Darstellung von Senfölen mit secundären Alkylresten zu verwerthen, die zunächst überraschende Beobachtung, dass bei der Herstellung des dazu nöthigen Amins durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das entsprechende Alkyljodür sich ausschliesslich das Jodhydrat des Monamin bildete neben nicht unbedeutenden Mengen von Jodammonium und den entsprechenden Olefinen. Weitere Versuche, durch Einwirkung des Alkyljodüres auf das Amin zu höher substituirten Aminen zu gelangen, führten auch zu keinem Resultate. So beobachtete S. Reymann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, p. 1289—1290), dass das secundäre Butylamin, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure

auf secundäres Butylsenföl erhalten worden war, bei der Einwirkung von secundärem Butyljodür nicht wahrnehmbare Spuren des Di- und Triamins bildete, sich vielmehr zum grössten Theile in Butylen und seine Polymeren verwandelte. Später machte J. Uppenkamp (ibid. VIII, p. 55 flgde, Inauguraldissertation, p. 24 flgde) die Beobachtung, dass secundäres Hexyljodür aus Mannit bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak neben reichlichen Mengen von Hexylen und Polyhexylenen ausschliesslich reines Monamin lieferte, das sich auch durch Hexyljodür nicht weiter substituiren liess, und ich (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, p. 803 flgde, Inauguraldissertation p. 28) machte dieselbe Erfahrung bei meinen Versuchen, einige Derivate des secundären Octylalkoholes darzustellen.

Die Frage, ob in diesem von dem Verhalten der primären Amine so ganz verschiedenem Verhalten der secundären Amine eine allgemeine Eigenschaft derselben zum Ausdrucke komme oder nicht, glaube ich, gestützt auf die eben kurz erwähnten Beobachtungen, sowie auf einige Controlsversuche, die ich im verflossenen Winter ausgeführt habe, im bejahenden Sinne beantworten zu können.

Ich führte zunächst einige Versuche mit

Isopropyljodür

durch.

Es ist für die vorliegende Frage nicht ohne Bedeutung, dass die in der Literatur vorhandenen Angaben über Isopropylamin sich mit einer Ausnahme auf ein Amin beziehen, welches nicht durch die gewöhnliche Methode, sondern auf Umwegen erhalten wurde. Gautier (Jahresber. 1868, p. 649) erhielt das Isopropylamin aus dem durch Einwirkung von Silbercyanür auf Isopropyljodür dargestellten Pseudonitril. Siersch (Liebigs Annalen 148, p. 263) erhielt es neben Diisopropylamin durch Verseifung des rohen aus Kaliumcyanür und Isopropyljodür dargestellten Nitriles durch Salzsäure und Silva (Liebigs Annalen 154, p. 254) endlich gibt an, er hätte durch Einwirkung von Ammoniak auf Isopropylnitrat ein Gemenge von Isopropyl- und Diisopropylamin erhalten, ohne jedoch seine Angaben durch analytische Daten zu stützen. Berthelot und Luca (Gmelin, Suppl. p. 541) erhielten durch

Einwirkung von Ammoniak auf Allyljodür etwas Isopropylamin, dessen Entstehung wohl ohne Zweifel einer Verunreinigung des verwendeten Allyljodüres durch Isopropyljodür zuzuschreiben war.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reines Isopropyljodür, welches mit starkem alkoholischem Ammoniak einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wurde. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Schon bei gelindem Erwärmen beobachtete man ein feines Aufperlen der Flüssigkeit, was, da der Geruch nach Ammoniak fast vollständig verschwunden war, einem absorbirten Gase zugeschrieben werden musste. Ich richtete daher einen zweiten Versuch so ein, dass der Röhreninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurde, während ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit passirte, und alle sich etwa entwickelnden Gase durch einen mit concentrirtem Bromwasser beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat trieb. Das Bromwasser war in der That nach einiger Zeit entfärbt, und es hatten sich einige Tropfen einer schweren nach Propylendibromür riechenden Flüssigkeit abgesetzt, deren Mengen leider zu geringe waren, um ihre Zusammensetzung durch eine Analyse controliren zu können. Es nahm mich das nicht Wunder bei der grossen Neigung des Propylens, sich zu condensiren, die ich schon bei der Zersetzung der Propylalkohole durch Zinkstaub kennen zu lernen Gelegenheit hatte, und die sich bei diesen Versuchen auf's Neue zeigte. Versetzt man nämlich das alkoholische Destillat mit viel Wasser, so scheidet sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit ab, die leichter als Wasser ist, jedoch innerhalb so weiter Temperaturgrenzen ohne die leiseste Andeutung eines stationären Siedepunktes siedete, dass auf eine Trennung ihrer Bestandtheile durch fractionirte Destillation von vornherein verzichtet werden musste. Dass diese Flüssigkeit jedoch als ein Gemenge ungesättigter Verbindungen anzusprechen sei, ergab sich unzweideutig aus ihrem Verhalten gegen Brom, welches unter momentaner Entfärbung und ohne die geringste Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen wurde. Die Mengen dieser Flüssigkeit waren im Verhältnisse zu denen des angewendeten Isopropyljodüres keine geringen, so dass ich keine

übermässig grossen Mengen des gewünschten Amines zu erwarten hatte.

Der zur Trockne gebrachte Destillationsrückstand wurde mit überschüssiger Kalilauge destillirt, und das Flüchtige in reinem destillirtem Wasser aufgefangen. Bestand die so gewonnene flüchtige Base aus einem Gemenge der Amine, so bot die Hofmann'sche Senfölreaction ein willkommenes Mittel, um den grössten Theil des Monamin fortzuschaffen, und die höher substituirten Ammoniake gewissermassen zu concentriren. Es wurde demnach das basische Destillat mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, und darauf über Quecksilberchlorid im Dampfstrome destillirt. Es machte sich alsbald der stechende Geruch eines Senföles geltend. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, und die gewonnene Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Äthers über Chlorcalcium getrocknet. Die Menge des so gewonnenen Senföles war eine minimale, es liess sich aber trotzdem die Senfölnatur desselben mit vollkommener Sicherheit nachweisen. Ich bemerke über dieses noch nicht beschriebene Senföl, dass es eine farblose, stechend riechende, bei 137°—137°, 5 C. siedende Flüssigkeit ist, die sich bei längerem Stehen mit starkem wässerigem Ammoniak in ein Thiosinamin verwandelt. Dasselbe krystallisirt in hübschen Blättchen, die bei 157° C. schmelzen, und deren Zusammensetzung durch eine Schwefelbestimmung controlirt wurde:

0·3081 Grm. angew. Subst. lieferten 0·6111 Grm. $BaSO_4$.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $CS(NHC_3H_7)(NH_2)$
S.....	27·24%	27·11%

Filtrirt man nun den Rückstand der Senfölbereitung von dem ausgeschiedenen Quecksilbersulfid ab, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Quecksilberchlorid durch Schwefelwaserstoff, und dampft das Filtrat zur Trockene ein, so erhält man eine nicht unbedeutende Krystallmasse, die nach vollständiger Trocknung mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um die organischen Verbindungen von der Hauptmasse des Salmiak zu trennen. Es

blieb die überwiegende Menge der Krystallmasse ungelöst. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockene eingedampft, und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser übergossen: Es blieb dabei ein Theil ungelöst, die Lösung wurde von demselben abfiltrirt, und mit Platinchlorid gefällt.

Das Ungelöste wurde in kochendem Wasser aufgelöst, aus dem es in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirte, die bei 161° C. schmelzen, und durch eine Schwefelbestimmung als Diisopropylsulfoharnstoff erkannt wurden:

0·1624 Grm. angew. Subst. lieferten 0·2390 Grm. $BaSO_4$.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $CS(NHC_3H_7)_2$
S.....	20·20%	20·00%.

Aus diesem Befunde erklärte sich auch die äusserst geringe Ausbeute an Senföl, denn es hatte sich offenbar der grösste Theil des ursprünglich gebildeten Isopropylsulfocarbaminsauren Isopropylamin statt in Senföl unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in den Diisopropylsulfoharnstoff verwandelt:

$$CS\begin{matrix}NHC_3H_7\\S-NH_3C_3H_7\end{matrix} = H_2S + CS\begin{matrix}NHC_3H_7\\NHC_3H_7\end{matrix}.$$

Das aus der Lösung erhaltene Platindoppelsalz wurde in kochendem Wasser gelöst und die einzelnen Krystallisationen untersucht. Die erste Krystallisation bestand aus reinem Platinsalmiak, was sich übrigens schon aus ihrem ganzen Aussehen schliessen liess:

0·3902 Grm. angew. Subst. lieferten 0·1720 Grm. Pt.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(NH_4)_2PtCl_6$
Pt.....	44·08%	44·29%

Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde zur Trockene eingedampft, die erhaltenen Krystalle abgesaugt, mit wenig ab-

solutem Alkohol gewaschen, und die ganze Menge zur Analyse verwendet,

0·8066 Grm. angew. Subst. lieferten 0·3527 Grm. Pt.

Dem entsprechen:

$$Pt = 43,73\%,$$

also auch diese Krystalle bestanden zum überwiegenden Theile auf Platinsalmiak, dem nur geringe Spuren des organischen Doppelsalzes beigemengt sein konnten.

Es beweist also diese Versuchsreihe, die übrigens auch bei Anwendung von wässerigem Ammoniak nicht wesentlich anders verlief, dass das Isopropyljodür bei der Einwirkung von Ammoniak seiner Hauptmenge nach in Jodwasserstoff und Propylen, beziehlich dessen Polymere zerfällt, und dass die Substitution im Ammoniak nur in untergeordnetem Masse vor sich geht. Das Product dieser Substitution muss wie die Bildung des Senföles und des zweifach substituirten Sulfoharnstoffes, sowie die fast gänzliche Abwesenheit eines organischen Salzes in den Rückständen der Senfölbereitung zeigt, zum grössten Theile, wenn nicht ausschliesslich, aus dem Monamin bestehen.

Über das Verhalten des secundären Hexyljodüres gegenüber alkoholischem Ammoniak liegen vollständige Angaben von Uppenkamp vor, die ich vollinhaltlich bestätigen kann.

Uppenkamp beobachtete, dass sich ein Amin gebildet hatte, das nach der Senfölbereitung vollkommen reines Monamin lieferte, und dass die höher siedenden Portionen seines rohen Amines keine basischen Verbindungen enthielten, sondern wahrscheinlich aus Polymeren des Hexylens bestanden.

Durch eine kleine Modification in dem von Uppenkamp angewendeten Verfahren ist es mir gelungen, nachzuweisen, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf secundäres Hexyljodür in der That nur das Monamin entsteht.

Ich bereitete mir das secundäre Hexyljodür durch Destillation von Mannit mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° C. und amorphem Phosphor im Kohlensäurestrom. Das rohe Product wurde mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt, dann mit Wasserdämpfen überdestillirt und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Ich erhielt fast

quantitative Ausbeuten an reinem Jodür. Dasselbe wurde 4 bis 5 Stunden mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt, der Röhreninhalt zunächst auf dem Wasserbade erhitzt, wobei neben dem Alkohol reichliche Mengen von Hexylen und seinen Polymeren überdestillirten, deren letzte Spuren durch eine Destillation im Dampfstrome entfernt wurden. Die zurückbleibende, vollkommen klare wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und die vollkommen trockene Krystallmasse, die zurückblieb, in einem hohen, mit Schnee gekühlten Standgefäss mittelst concentrirtem Alkali zersetzt. Die ganze Masse wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt, und der Rückstand über festem Alkali getrocknet. Das so bereitete Amin siedete bis auf verschwindende Spuren zwischen 114° und 117° C., bestand also aus reinem Monamin, da Uppenkamp den Siedepunkt des reinsten aus dem Senföl bereiteten Monamin zu 116° C. bestimmt hat. Ein Theil der Base wurde in Salzsäure gelöst, und in das Platin-Doppelsalz übergeführt, welches aus heissem Wasser in prachtvollen goldglänzenden Blättchen krystallisirte.

0·6861 Grm. angew. Substanz lieferten nach der Reduction mit Wasserstoff 0·9588 Grm. AgCl.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_6H_{13}NH_3)_2PtCl_6$
Cl.....	34·57%	34·63%

es hatte sich also in der That nur reines Monamin gebildet.

Behandelt man nun das so erhaltene Hexylamin mit Hexyljodür, so bildet sich kein höher substituirtes Amin, sondern wieder nur Hexylen, und das Jodhydrat des Monamin. Ich habe das durch die soeben angeführte Bestimmung als rein erkannte Monamin in molecularen Mengen mit reinem Hexyljodür gemischt. Selbst nach längerem Stehen zeigte sich keine Einwirkung. Verdünnt man nun die Mischung mit absolutem Alkohol und erhitzt sie in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 100°, so erhält man wie bei dem vorigen Versuche ziemlich viel Hexylen, und das Basische besteht aus unverändertem Monamin. Ich ging in der Weise vor, dass ich die ätherische Lösung der durch Alkali abgeschiedenen Base mit verdünnter Salzsäure ausschüttelte, die

vom Äther getrennte salzsaure Lösung eindampfte, und daraus das Platindoppelsalz darstellte:

0·2463 Grm. angew. Subst. hinterliessen beim Glühen 0·0787 Grm. Pt.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_6H_{13}NH_3)_2PtA_6$
Pt.....	31·95%	32·19%

Das Resultat dieses Versuches bestätigt vollkommen die Angaben, welche Uppenkamp über einen ähnlichen Versuch gemacht hat.

Genau dieselben Verhältnisse treten ein, wenn man auf secundäres Octyljodür alkoholisches Ammoniak einwirken lässt.

Das Octyljodür wurde aus dem Caprylalkohol, wie ihn C. A. F. Kahlbaum liefert, durch Einwirkung von Jod und Phosphor dargestellt.

Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 206—207° C. (uncorr.). Das so erhaltene Jodür wurde mit alkoholischem Ammoniak digerirt, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und aus der zurückbleibenden trüben Flüssigkeit alles Flüchtige durch Wasserdampf verjagt. Es ging mit dem Wasserdampfe eine farblose Flüssigkeit über, deren Verhalten gegen Brom sie unzweideutig als ein Gemenge ungesättigter Verbindungen charakterisirte. Die Flüssigkeit siedete nach dem Entwässern durch geschmolzenes Chlorcalcium zwischen 120 und 210° C., so dass an eine Trennung ihrer Bestandtheile durch fractionirte Destillation nicht zu denken war. Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdämpfen wurde von einer geringen Menge harziger Materie, die sich ausgeschieden hatte, abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, und aus der trockenen Krystallmasse die Basis durch concentrirtes Alkali abgeschieden und über festem Alkali getrocknet. Die Basis ging ihrer überwiegenden Menge nach von 162 bis 163° C. über, das Thermometer stieg dann stetig bis gegen 300°, doch war der Nachlauf ein minimaler.

Die erste Fraction wurde durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und Destillation über Quecksilberchlorid in das Senföl übergeführt. Ich erhielt das schon früher von mir beschriebene Senföl (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, p. 803 flgd), dessen

Siedepunkt ich diesmal bei 232—232·5° C. fand, und welches unter der Einwirkung von starkem wässerigem Ammoniak allmälig in das bei 114° C. unter Zersetzung schmelzende Octylthiosinamin übergeht. Der Rückstand von der Senfölbereitung wurde nun genau ebenso behandelt, wie ich es bei dem Jsopropylsenföl beschrieben habe, die schliesslich resultirende salzsaure Lösung mit Platinchlorid eingedampft, und das erhaltene Doppelsalz aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen, goldglänzenden Blättchen wurden auf einem Glaswollfilter abgesaugt, und mit wenig Wasser gewaschen:

0·4891 Grm. angew. Subst. lieferten 0·5467 Grm. Ag Cl.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$
Cl.....	31·89%	31·74%.

Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde bis zur Krystallisation eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen:

0·2980 Grm. angew. Subst. lieferten 0·3808 Grm. Ag Cl.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtH_6$
Cl.....	31·61%	31·74%

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schieden sich beim weiteren Eindampfen nur minimale Quantitäten kleiner Kryställchen aus. Es enthielt mithin der Rückstand von der Senfölbereitung nur salzsaures Mono-Octylamin.

Zum Überflusse wurde die ganze nicht unbedeutende Menge des Platindoppelsalzes mit Wasserstoff reducirt, die so erhaltene salzsaure Lösung eingedampft, die erhaltene Salzmasse mit concentrirtem Alkali zerlegt, und die abgeschiedene Base mit Äther ausgeschüttelt. Dieselbe siedete nach dem Verjagen des Äther und Trocknen über festem Alkali vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 162·5° C., war mithin in der That reines Mono-Octylamin.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob nicht die höher siedende Fraction des rohen Amin das Di- und Triamin enthielte.

Zu dem Ende wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure ausgeschüttelt, die erhaltene Lösung von einer kleinen Menge eines weissen Harzes, das sich ausschied, abfiltrirt, und mit Platinchlorid eingedampft, die Krystalle wurden darauf abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen:

0·3275 Grm., welche die Gesammtmenge der erhaltenen Krystalle repräsentirten, lieferten 0·4180 Grm. AgCl.

Dem entprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$
Cl.....	31·58%	31·84%

es bestand mithin der basische Antheil des Nachlaufes ebenfalls nur aus Monamin.

Ich digerirte nun das reine aus dem Platindoppelsalze erhaltene Amin in alkoholischer Lösung mit reinem Octyljodür. Die nach dem Verjagen des Alkohol zurückbleibende trübe Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei nicht unbedeutende Mengen der schon erwähnten ungesättigten Verbindungen übergingen, die zurückbleibende Lösung wurde alsbald von dem Harze, das sich wieder abgeschieden hatte, abfiltrirt, und genau so wie bei dem ersten Versuche behandelt. Die erhaltene Basis ging vollständig zwischen 162 und 163° C. über, war also unverändertes Monamin, was zum Überflusse noch durch eine Analyse des Platindoppelsalzes erwiesen wurde.

0·2833 Grm. angew. Subst. lieferten 0·3628 Grm. AgCl.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$
Cl.....	31·61%	31·74%.

Die substituirende Kraft des Jodüres ist also durch die Ersetzung eines Wasserstoffatomes im Ammoniak vollständig erschöpft. Bei dem Versuche eine weitere Substitution einzuleiten, spaltet sich das Jodür in Jodwasserstoff und das entsprechende Olefin, so dass man das Jodhydrat, des ursprünglich in die Reaction eingeführten Monamin, zurückerhält.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass die Amine auch der Substitution der in ihnen enthaltenen Wasserstoffatome durch

primäre Jodüre einen Widerstand entgegensetzen, der gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher diese Substitution bei den Aminbasen der primären Alkohole durchführbar ist, befremden muss.

Erhitzt man das secundäre Octylamin mit Amyljodür im zugeschmolzenen Rohre und verfährt im Übrigen wie bei den früher beschriebenen Versuchen, so erhält man ein Platindoppelsalz, dessen Chlorgehalt darauf hindeutet, dass man es mit unverändertem Octylamin zu thun hat:

0·3134 Grm. angew. Subst. lieferten 0·4001 Grm. AgCl.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$
Cl.....	31·58%	31·74%.

Selbst das sonst so überaus reactionsfähige Methyljodür wirkt auf das Octylamin nur sehr träge ein. Nach mehrstündigem Erhitzen von Octylamin mit Methyljodür erhielt ich eine Base, die im Wesentlichen aus noch unverändertem Octylamin bestand. Eine Chlorbestimmung im Platindoppelsatze ergab nämlich:

0·3531 Grm. angew. Subst. lieferten 0·4481 Grm. AgCl.

Dem entsprechen:

	Gefunden:	Ber. f. $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$
Cl.....	31·39%	31·74%.

Erst durch wiederholtes Digeriren, indem man die Basis immer wieder in Freiheit setzt, und mit frischem Methyljodür behandelt, gelingt es, das Trimethyloctylammoniumjodür zu erhalten, welches ich schon früher (Inauguraldissertation pag. 29) beschrieben habe.

Über die Dampfdichte des Brom.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Das grosse Interesse, welches die von Victor Meyer angeregten Versuche über die Dampfdichte der drei Halogenelemente bei höheren Temperaturen erregt haben, liess es mir wünschenswerth erscheinen, durch genaue Versuche die Dampfdichte eines der beiden noch nicht untersuchten Elemente festzustellen bei Temperaturen, welche durch gewöhnliche Mittel herzustellen sind.

Wir besitzen für das Chlor eine derartige Versuchsreihe, welche vor einigen Jahren von E. Ludwig ausgeführt worden ist, während für das Brom sowohl wie für das Jod genauere Versuche noch nicht vorliegen. Ich entschloss mich daher, das Brom in derselben Weise auf seine Dampfdichte zu untersuchen, wie es Ludwig für das Chlor gethan hat.

Es liegt über die Dampfdichte des Brom, abgesehen von den neueren Versuchen von Victor und Carl Meyer, nur eine aus dem Jahre 1833 stammende Angabe von Mitscherlich vor. Dieser berühmte Forscher bestimmte die Dampfdichte des Brom bei 99·34° C. nach einer Modification der Dumas'schen Methode. Er fand:

$$D = 5{\cdot}54.$$

V. und C. Meyer erhielten bei einem Versuche, von dem sie selber aussagen, dass sich wegen des Spritzens der Substanz und anderer Übelstände mancherlei Einwände gegen ihn erheben lassen:

$$D = 5{\cdot}38.$$

Diese Zahlen reichen nun wohl aus, um über die Molecular-grösse des Brom keinen Zweifel bestehen zu lassen, allein die Bedeutung von Elementargrössen, auf die sich weitere Schlüsse stützen liessen, wollen und können sie wohl nicht in Anspruch nehmen.

Mitscherlich führte seine Versuche mit einem Präparat aus, über dessen Provenienz er nichts angibt. Wenn auch eine beiläufige Angabe über den Siedepunkt seines Brom, oberhalb 62° C., der mit dem von Stas und Pierre ermittelten Siedepunkt nahezu übereinstimmt, den Schluss zu berechtigen scheint, dass er ein verhältnissmässig reines Präparat in Händen hatte, so darf man doch nicht vergessen, dass seit der Zeit, wo Mitscherlich experimentirte, gerade die Kunst der Herstellung reiner Präparate die glänzendsten Fortschritte besonders in Folge der classischen Versuche von Stas gemacht hat. Schon das ist ein Grund, um die Wiederholung derartiger Versuche wünschenswerth erscheinen zu lassen.

Andererseits gestattet die Dumas'sche Methode nicht, die Genauigkeit übermässig weit zu treiben, und Mitscherlich scheint bei der von ihm angewendeten Modification dieser Methode mit besonderen Schwierigkeiten gekämpft zu haben. Es ist ihm nie gelungen, die Luft aus dem Rohr, in welchem er den Dampf auf die Waage brachte, vollständig zu verdrängen. Gerade bei seinem Bromversuch zum Beispiel gibt er an, dass 6·9 CC. zurückgeblieben waren in einem Rohr, dessen Kubikinhalt 309 CC. betrug. Es musste also durch Rechnung das Gewicht des Brom corrigirt werden, und dass alle derartigen Correcturen der Genauigkeit der schliesslich resultirenden Versuchsdaten nicht gerade zuträglich sind, dürfte auf der Hand liegen.

Der Weg für meine Versuche war ein einfach vorgeschriebener, dieselben mussten mit einem tadellos reinen Präparat ausgeführt werden und mit Hilfe einer Methode, die bei verhältnissmässig geringem Materialverbrauche, wie er durch die Kostbarkeit des Materiales vorgeschrieben war, vollkommene Genauigkeit zu erreichen gestattete.

Was das Material anbelangt, so stützte ich mich, um nicht durch unnütze Versuche Zeit zu zersplittern, auf die Erfahrungen, welche Stas bei Gelegenheit seiner Versuche über das Atom-

gewicht des Brom gesammelt hat. Ich habe das Präparat vollkommen nach der Vorschrift von Stas hergestellt, indem ich nur in der Herstellung des Destillirapparates eine geringfügige Modification Platz greifen liess, die durch den Umstand geboten war, dass Stas mit Kilogrammen arbeitete, während ich mich mit Hektogrammen beschäftigte.

Ich ging von dem käuflichen Bromkalium aus. Dasselbe wurde in Wasser aufgelöst, welches durch Destillation unter Zusatz von Kaliumpermanganat gereinigt worden war, und zwar wurde die Lösung so weit verdünnt, dass ihr specifisches Gewicht geringer war als das des Schwefelkohlenstoffes. Die so bereitete Lösung wurde dann mit Bromwasser versetzt, bis eine deutlich orangerothe Färbung eintrat. Es genügte hiezu bei dem von mir verwendeten Bromkalium eine sehr geringe Quantität. Nachdem man diese Lösung während vierundzwanzig Stunden unter wiederholtem Umschütteln sich selber überlassen hatte, wurde sie mit reinem Schwefelkohlenstoff so lange ausgeschüttelt, bis sich der frisch zugesetzte Schwefelkohlenstoff nicht mehr färbte. Ich hebe hervor, dass ich nie eine deutliche Jodreaction erhielt, sondern dass immer nur eine orange Färbung eintrat, welche schon nach dem zweiten bis dritten Zusatz von Schwefelkohlenstoff nicht mehr wahrnehmbar war. Es konnte also das mir zu Gebote stehende Bromkalium nur verschwindend kleine Spuren von Jod enthalten. Die über dem Schwefelkohlenstoff befindliche Lösung wurde alsbald auf dem Wasserbade durch einige Zeit erhitzt, um die kleinen Mengen von Schwefelkohlenstoff, die in derselben enthalten sein konnten, vollständig zu entfernen.

Alsdann wurde zu dieser Lösung überschüssige Kalilauge gesetzt, und zwar so viel, dass auf ein Moleculargewicht Bromkalium etwas weniger als sechs Moleculargewichte Kaliumhydroxyd kamen. Von einer Reinigung des zu verwendenden Kaliumhydroxydes glaubte ich Umgang nehmen zu können. Für meine Zwecke handelte es sich ja nur darum, das Brom frei von flüchtigen Verbindungen zu erhalten und die nicht flüchtigen Verbindungen, welche durch ein weniger reines Kalihydrat in die Lösung kommen konnten, durfte ich wohl mit vollem Recht durch das complicirte Reinigungsverfahren, dem ich das Brom so wie so unterziehen musste, zu entfernen hoffen.

Diese stark alkalische Lösung wurde dann bei erhöhter Temperatur mit Chlor behandelt. Es wurden sechs Kolben zu je sechs Litern Rauminhalt mit je drei Litern der alkalischen Lösung beschickt, in grosse Blechgefässe gestellt, in denen sich Wasser befand, dessen Temperatur durch einen continuirlichen Dampfstrom auf 90 bis 100° C. erhalten wurde und durch die erwärmte Lösung während drei bis vier Tage ein kräftiger Chlorstrom geleitet, bis von dem Chlor nichts mehr aufgenommen wurde. Alsbald wurden die orangeroth gefärbten Lösungen auf einigen Wasserbädern erwärmt, um die kleinen Mengen von freiem Brom und Bromchlorid, die sich in Folge der unzureichenden Kalilauge gebildet hatten, vollständig zu entfernen und dann in der Kälte sich selber überlassen. Es schieden sich reichliche Mengen schön krystallisirten Kaliumbromates aus. Das so gewonnene rohe Salz wurde dann durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Ich möchte ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass man gut thut, sich genau an die Vorschriften von Stas zu halten, weil man sich sonst einem ebenso unangenehmen als unnöthigen Material- und Zeitverlust aussetzt. Nur wenn man die Salzlösung sich unter stetem Umrühren schnell abkühlen lässt, so dass sich das Kaliumbromat in Gestalt eines ganz feinen Krystallmehles ausscheidet, darf man hoffen, durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren dem Präparat die gewünschte Reinheit zu geben. Die Krystallmasse wurde jedesmal, nachdem sich die Lauge vollständig abgekühlt hatte, mittelst einer gut ziehenden Wasserluftpumpe abgesaugt, die letzten Spuren der Mutterlauge wurden durch etwas Wasser verdrängt und die Krystalle so lange umkrystallisirt, bis ihre Lösung eine vollkommen neutrale Lösung von Silbersulfat selbst nach minutenlangem Kochen nicht mehr trübte. Ein Sechstel der Gesammtmenge des so erhaltenen reinen Kaliumbromates wurde getrocknet, die übrige Menge verwandelte ich sofort durch Erhitzen in kleinen Porcellanschälchen in Bromkalium.

Um nun aus diesen Salzen Brom zu gewinnen, wurden ein Moleculargewicht Kaliumbromat und fünf Moleculargewichte Bromkalium in Wasser aufgelöst und diese Lösung in einen Kolben gefüllt, an dessen Hals ein rechtwinkelig gebogenes weites Glasrohr angeschmolzen war, und welcher durch einen gut

eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden konnte. Das rechtwinkelig umgebogene Ende des Ableitungsrohres war mit einer geschliffenen Ausbuchtung versehen, welche luftdicht in den Hals eines zweiten, etwas kleineren Kolben passte. Von diesem Kolben führte ein Abzugsrohr zu einem dritten noch kleineren Kolben, in dessen Hals es gleichfalls eingeschliffen war. Der Hals des dritten Kolben endlich war mit einem gleichfalls rechtwinkelig gebogenen Rohre versehen, welches in reines Wasser eintauchte. Nachdem man in den zweiten Kolben eine Lösung von reinem Bromkalium gemischt mit etwas Kaliumbromat gefüllt hatte, wurden sämmtliche Kolben durch Eis und Kochsalz sorgfältig eingekühlt und zu dem Gemisch von Kaliumbromat und Bromkalium in dem ersten Kolben so viel reine Schwefelsäure hinzugetropft, dass alles Kalium in Kaliumhydrosulfat verwandelt werden konnte. Die von mir verwendete Schwefelsäure war vollkommen rein: die Direction der Heiligenstädter Schwefelsäurefabrik hatte die Liebenswürdigkeit, bei einer Destillation die mittlere Fraction getrennt für mich aufzufangen. Das zum Lösen der Salze benützte Wasser war, wie schon erwähnt wurde, gleichfalls durch eine Destillation unter Zusatz von Kaliumpermanganat thunlichst gereinigt worden.

Nachdem alle Schwefelsäure zugesetzt war, wurde der erste Kolben erwärmt, so dass das Brom in den zweiten fortwährend gekühlten Kolben überdestillirte, wo es sich in der Bromkaliumlösung auflöste. Nachdem alles Brom aus dem ersten Kolben verdrängt war, entfernte man denselben, verschloss den zweiten Kolben mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel und erwärmte ihn auf einem Wasserbade, so dass das Brom in den dritten, stark gekühlten Kolben überdestillirte. Das Brom condensirte sich nahezu vollständig in demselben, so dass nur ganz geringfügige Mengen in das Wasser übergingen.

Das so gewonnene Bromwasser, sowie ein Theil des rohen Bromes wurden dazu verwendet, um reines Calciumoxyd in Bromcalcium zu verwandeln. In einer Lösung dieses Salzes wurde das gesammte Brom aufgelöst, mit Wasser gefällt und dann einer Trocknung mit einem dreimal erneuerten Gemenge von Calciumbromid und reinem Calciumoxyd, mit reinem Phosphorsäureanhydrid und geglühten Bariumoxyd unterzogen. Das so behandelte

Brom war eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche beim Abkühlen merklich lichter wurde und den constanten Siedepunkt 63·07° C. zeigte, während Pierre und Stas den Siedepunkt des vollkommen reinen Brom bei 63° C. fanden. Das zu der Siedepunktbestimmung benützte Thermometer war ein auf der hiesigen Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus sorgfältigst corrigirtes. Ich konnte also mein Präparat als vollkommen rein betrachten.

Von allen Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte war für den Zweck meiner Arbeit nur die Bunsen'sche verwendbar.

Bezüglich der Einzelheiten des Experimentes kann ich auf die berühmte Abhandlung dieses Forschers verweisen, ich will nur einige Modificationen kurz besprechen, die ich angewendet habe.

Was die Verschlüsse der zur Aufnahme der Substanz und der trockenen Luft bestimmten Gefässe anbelangt, so benützte ich die von Herrn Prof. Ludwig vorgeschlagenen und schon von O. v. Dumreicher bei Gelegenheit seiner Versuche über die Dichte des Stickstoffmonoxydes angewendeten Glaskappen. Dieselben waren in dem Atelier der berühmten Bonnenser Firma Dr. Geissler's Nachfolger angefertigt. Ich kann die Erfahrungen des Herrn von Dumreicher, was die Zuverlässigkeit dieses Verschlusses anbelangt, vollkommen bestätigen. Es genügt, die Kappen mit einer geringen Menge von Vaselin zu bestreichen, um einen absolut luftdichten Verschluss zu erzielen.

Ich habe beim Beginne meiner Versuche mit Äther, welche ich ausführte, um mich über die Brauchbarkeit der alsbald zu besprechenden Methode zur Füllung des Dampfgefässes zu informiren, eine ganze Reihe von Versuchen so eingerichtet, dass sie zugleich eine Probe für die Sicherheit des Verschlusses abgaben.

Es ergab zum Beispiel die Wägung des Äthergefässes mit Hilfe der Schwingungsmethode folgende Daten:

Gefäss mit Äther;
Zugelegte Gewichte 0·6050.

Beobachtete Schwingungen.

\+ nach links. — nach rechts.

+3·3		
	−2·9 =	−1·45.2
−6·2		
	−3·1 =	−1·55.2
+3·1		
	−2·9 =	−1·45.2
−6·0		
	−3·1 =	−1·55.2
+2·9		
	−2·9 =	−1·45.2
−5·8		
	−3·1 =	−1·55.2
+2·7		
	−2·9 =	−1·45.2
−5·6		
	−3·1 =	−1·55.2
+2·5		

$$\text{Mittel } r = -\frac{11{\cdot}90}{8} = -1{\cdot}4875.$$

Ich liess nun das Gefäss dreimal vierundzwanzig Stunden auf der Waage stehen, und wiederholte dann die Beobachtung:

Beobachtete Schwingungen:

+3·4		
	−2·9 =	−1·45.2
−6·3		
	−3·1 =	−1·55.2
+3·2		
	−2·9 =	−1·45.2
−6·1		
	−3·1 =	−1·55.2
+3·0		
	−2·9 =	−1·45.2
−5·9		
	−3·1 =	−1·55.2
+2·8		
	−2·9 =	−1·45.2
−5·7		
	−3·0 =	−1·50.2
+2·7		

$$\text{Mittel } r = -\frac{11{\cdot}95}{8} = -1{\cdot}49375.$$

Das Gewicht des Gefässes hatte sich also nicht geändert, woraus der Beweis erfliesst, dass es vollkommen luftdicht verschlossen war.

Es bedarf kaum einer ausdrücklichen Erwähnung, dass die Menge des in die Glaskappe gebrachten Vaselins durch eine genaue Wägung mit Hilfe der Schwingungsmethode ermittelt und in geeigneter Weise in Abzug gebracht wurde.

Zum Erwärmen der Gefässe benützte ich bei den drei ersten Versuchsreihen den von Prof. E. Ludwig angegebenen Thermostaten, welcher schon von O. v. Dumreicher beschrieben und abgebildet worden ist. Ich benützte zum Erwärmen den Dampf von Wasser, reinem Amylalkohol und reinem Anilin. Der Thermostat wurde, um eine dem Siedepunkte der angeführten Substanzen möglichst naheliegende Temperatur zu erzielen, mit einer 12 Meter langen Binde aus grobem Flanell umwunden, wodurch alle unnöthige Wärmeabgabe nach Aussen durch Strahlung u. s. f. vollkommen verhindert wurde. Für die zwei letzten Versuchsreihen bei Temperaturen, welche oberhalb 200° C. lagen, verwendete ich einen nach dem Principe des Bunsen'schen Thermostaten construirten Apparat. Das Stationärbleiben der Temperatur wurde bei jedem Versuch durch ein während der Dauer des ganzen Versuches in dem Apparate befindliches Thermometer controlirt.

Bunsen verwendete bei seinen Versuchen mit Flüssigkeiten die Dumas'sche Füllungsmethode. Er füllte in das Dampfgefäss eine überschüssige Menge der Flüssigkeit ein und verschloss das Gefäss, wenn gewisse Erscheinungen an dem Apparate darauf hindeuteten, dass alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt sei. Es hat das sein Missliches, denn, da man in den Thermostaten nicht hineinsehen kann, so könnte es vielleicht trotz aller Vorsicht geschehen, dass ein Theil der Flüssigkeit nicht vollständig verdampft ist, so dass die Resultate illusorisch werden. Ferner trat für meine Versuche speciell das Bedenken ein, dass die so überaus sinnreiche Vorrichtung, welche Bunsen anwendete, um das Eindringen der Luft in das Dampfgefäss zu verhindern, für meine Zwecke nicht anwendbar war, da der erhitzte Bromdampf den Platinstab angegriffen hätte, wodurch die Resultate unbrauchbar geworden wären.

Ich ging diesen Schwierigkeiten in folgender Weise aus dem Wege. Ich liess mir ein Siedekölbchen mit luftdicht schliessendem Glasstöpsel anfertigen, dessen Rauminhalt so berechnet war, dass es bei halber Füllung eine Flüssigkeitsmenge enthielt, welche das zwanzigfache Volumen des Dampfgefässes an Dampf zu liefern vermochte. An das Abzugsrohr, welches, um den schädlichen Raum thunlichst zu verringern, unmittelbar unter der

unteren Fläche des Glasstöpsels mündete, wurde eine Capillare angeschmolzen, welche bis auf den Boden des Dampfgefässes reichte.

Der Versuch wurde dann in der Weise eingerichtet, dass die Flüssigkeit in dem Kölbchen mit Hilfe eines kleinen Glycerinbades erwärmt wurde, so dass ein continuirlicher Dampfstrom in das vorher erhitzte Gefäss eintrat. Die Temperatur des Glycerinbades wurde immer so regulirt, dass die Flüssigkeit continuirlich abdunstete, ohne je zum eigentlichen Sieden zu kommen. Damit sich in der Capillare und in dem Theil des Gefässhalses, welcher aus dem Thermostaten hervorragte, keine Flüssigkeit condensiren könne, wurden beide mit einem feinen Drahtgitter umwunden, das mit Hilfe eines kleinen Brenners erwärmt wurde. War die Flüssigkeit in dem Siedekölbchen nahezu vollständig verdunstet, worüber in der Regel dreiviertel Stunden verflossen, so zog ein Gehilfe das Kölbchen mit sammt dem Glycerinbade zurück und im Momente, wo die Capillare das Gefäss verliess, verschloss ich mit der bereit gehaltenen Glaskappe das Gefäss.

Ich führte zunächst eine Versuchsreihe mit Äther durch, den ich durch Ausschütteln mit Wasser sowie mehrmalige Destillation über geschmolzenem Chlorcalcium und metallischem Natrium gereinigt hatte. Die Übereinstimmung der Zahlen unter einander so wie mit den Zahlen, welche Horstmann bei derselben Temperatur erhalten hat, lieferten mir die volle Bürgschaft dafür, dass die Genauigkeit der Methode durch diese Modification keine Einbusse erlitt. Ich hebe aus den zahlreichen Versuchen der Art, welche ich ausgeführt habe, einige auf das Gerathewohl heraus:

I.

Gewicht des Äthers . . . 0·6074 Grm.
„ der Luft . . . . 0·2325 „
Dampfdichte . . . . . 2·612.

II.

Gewicht des Äthers . . 0·6139 Grm.
„ der Luft . . . . . 0·2345 „
Dampfdichte . . . . . 2.618.

III.

Gewicht des Äthers . . . 0·6238 Grm.
„ der Luft . . . . . 0·2382 „
Dampfdichte . . . . . 2·618.

IV.

Gewicht des Äthers . . . 0·6146 Grm.
„ der Luft . . . . . 0·2351 „
Dampfdichte . . . . . 2·614.

V.

Gewicht des Äthers . . . 0·6084 Grm.
„ der Luft . . . . . 0·2327 „
Dampfdichte . . . . . 2·614.

VI.

Gewicht des Äthers . . . 0·6146 Grm.
„ der Luft . . . . . 0·2350 „
Dampfdichte . . . . . 2·615.

Diese Versuche wurden im Wasserdampfe ausgeführt, und zwar betrug die Temperatur im Thermostaten 81 bis 82° C., da ich den Wasserdampf ziemlich langsam circuliren liess und der Apparat nicht mit Flanell umhüllt war. Horstmann erhielt bei einer Temperatur von 81·1° C. für die Dampfdichte des Äthers den Werth:

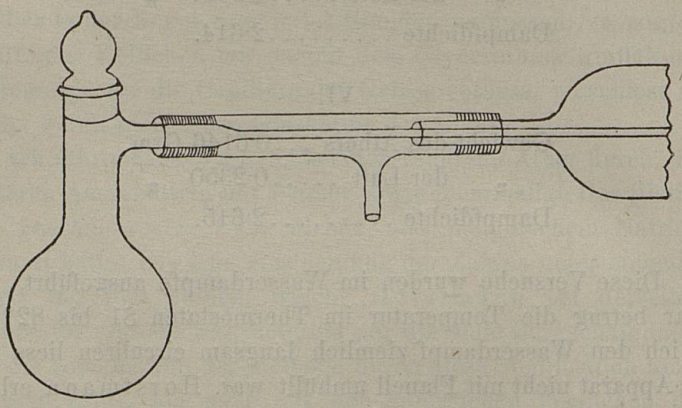
2·610,

der also mit den von mir ermittelten Werthen vollkommen übereinstimmt.

Die Wägungen wurden, wie schon erwähnt, mit Hilfe der Schwingungsmethode ausgeführt. Ich bediente mich bei den entscheidenden Wägungen, bei denen sich auf den beiden Schalen der Waage die luftleer gepumpten Gefässe befinden, eines Gewichtssatzes, dessen einzelne Gewichtsstücke durch Herrn Prof. E. Ludwig sorgfältigst auf ihren mittleren Fehler untersucht sind, so dass also alle von mir angeführten Gewichte corrigirte Grössen sind.

Die Temperatur wurde nach bekannten Formeln aus dem Gewichte der Luft berechnet. Der Barometerstand wurde unmittelbar nach dem Schliessen der Gefässe an einem in demselben Arbeitsraume befindlichen Instrumente abgelesen.

Es erschien nun wünschenswerth, eine Vorrichtung zu treffen, welche eine vollständige Condensation des überschüssigen, aus dem Gefäss entweichenden Dampfes ermöglichte. Denn abgesehen davon, dass für die in Aussicht genommenen Versuche mit Brom eine derartige Vorrichtung schon mit Rücksicht auf die Gesundheit des Experimentators geboten war, musste man doch, um unvermeidlichen Unglücksfällen nicht wehrlos gegenüber zu stehen, bestrebt sein, die kostbare und mit so vieler Mühe dargestellte Substanz möglichst vollständig wiederzugewinnen.



Die von mir zu dem besagten Zwecke verwendete Vorrichtung war eine äusserst einfache. Um die aus dem Thermostaten hervorragende Spitze des Halses von dem Dampfgefässe wurde eine Lage vollkommen reiner Glaswolle gewickelt und durch Umwinden mit einem dünnen Platindraht in einen ziemlich dichten Stopfen verwandelt. Über denselben wurde nun, wie es die obenstehende Figur versinnlicht, das eine Ende des horizontalen Schenkels eines T-förmigen Rohres geschoben, welches mit einem engmaschigen Metallnetz umwunden war, so dass es ohne Gefahr erwärmt werden konnte. Der horizontale Schenkel des T-Rohres war so lang, dass er die an dem Siedekolben angeschmolzene Capillare vollständig umgab. Das obere Ende war

gleichfalls durch einen Glaswollpfropf verschlossen. Das vertical abwärts gerichtete Rohr mündete in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, welches während des Versuches durch Eis und Kochsalz sorgfältig gekühlt wurde.

Trug man durch hinreichend hohes Erhitzen des unteren, um das Dampfgefäss gewickelten Pfropfens Sorge, dass sich in demselben keine Flüssigkeit condensiren konnte, so entwich keine Spur von Brom. Dasselbe sammelte sich fast vollständig in dem gekühlten Röhrchen und konnte nach einmaliger Destillation über gut geglühtem Bariumoxyd ohne weiteres zu neuen Versuchen verwendet werden.

Wenn nun auch nicht zu vermuthen war, dass durch die Condensationsvorrichtung eine wesentliche Complication des Versuches eingeführt würde, so zog ich es doch vor, einige Versuche mit Äther auszuführen, ehe ich an die Versuche mit Brom ging. Die Resultate dieser Versuche waren:

I.

Gewicht des Äthers .....0·625617 Grm.
„ der Luft .....0·240797 „
Dampfdichte .....2·598.
Berechnete Temperatur 92°.

II.

Gewicht des Äthers .....0·62459 Grm.
„ der Luft .....0·24004 „
Dampfdichte .....2·602.
Berechnete Temperatur 94°.

III.

Gewicht des Äthers .....0·62352 Grm.
„ der Luft .....0·23936 „
Dampfdichte .....2·605.
Berechnete Temperatur 94°.

Horstmann fand für die Dampfdichte des Äthers bei 93° den Werth

2·603,

also befinden sich meine Versuche in vollkommener Übereinstimmung mit den seinigen.

Nachdem also diese Versuche die vollkommene Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der in Aussicht genommenen Modification der Bunsen'schen Methode erwiesen hatten, trug ich kein Bedenken, die eigentlichen Versuche mit Brom in Angriff zu nehmen.

I. Versuchsreihe.

Der Thermostat wurde mit überhitztem Wasserdampf erwärmt. Aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur 102·6° C. im Mittel.

I.

Gewicht des Brom .....1·3377 Grm.
„ der Luft .....0·23376 „
Dampfdichte .....5·7225.

II.

Gewicht des Brom .....1·3348 Grm.
„ der Luft .....0·23259 „
Dampfdichte .....5·7388.

III.

Gewicht des Brom .....1·3372 Grm.
„ der Luft .....0·23366 „
Dampfdichte .....5·7228.
Mittlerer Werth 5·728.

Die Resultate schwanken etwas, offenbar weil es trotz aller Vorsicht nicht vollständig zu vermeiden war, dass sich beim Herausziehen der Capillare geringe Mengen von Brom condensirten, doch übersteigt die grösste Abweichung vom mittleren Werth nicht 0·19 Percent desselben, liegt also vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

II. Versuchsreihe.

Der Thermostat wurde durch Amylalkoholdampf erwärmt. Der benützte Amylalkohol war aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum bezogen und hatte einen vollkommen constanten Siedepunkt.

Aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur im Mittel: 131·92° C.

I.

Gewicht des Brom .....1·2317 Grm.
„ der Luft .....0·21858 „
Dampfdichte .....5·635.

II.

Gewicht des Brom .....1·2363 Grm.
„ der Luft .....0·21896 „
Dampfdichte .....5·646.

III.

Gewicht des Brom .....1·2180 Grm.
„ der Luft .....0·21601 „
Dampfdichte .....5·638.
Mittlerer Werth 5·640.

Die grösste Abweichung von dem mittleren Werth beträgt 0·1 Percent dieses Werthes.

III. Versuchsreihe.

Der Thermostat wurde durch den Dampf von vollkommen reinem, constant siedendem Anilin erwärmt.

Aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur: 175·58° C. im Mittel.

I.

Gewicht des Brom .....1·1014 Grm.
„ der Luft .....0·19658 „
Dampfdichte .....5·603.

II.

Gewicht des Brom .....1·0641 Grm.
„ der Luft .....0·18985 „
Dampfdichte .....5·605.
Mittlerer Werth 5·6040.

Zwischen den beiden Versuchen lag ein Zeitraum von acht Tagen, während welcher sich der Barometerstand stark verändert hatte, daher die starke Abweichung der absoluten Gewichte sowohl des Brom als der Luft von einander.

IV. Versuchsreihe.

Es wurde der Bunsen'sche Thermostat benützt. Die aus dem Luftgewicht berechnete Temperatur betrug 210·32° C. im Mittel.

I.

Gewicht des Brom .....1·0125 Grm.
„ der Luft .....0·18267 „
Dampfdichte .....5·543.

II.

Gewicht des Brom .....1·0184 Grm.
„ der Luft .....0·18353 „
Dampfdichte .....5·549.
Mittlerer Werth 5·546.

V. Versuchsreihe.

Es wurde derselbe Thermostat wie bei der vierten Versuchsreihe benützt, nur wurden die Brenner etwas näher an die Kupferhüllen gerückt. Die aus dem Luftgewichte berechnete Temperatur betrug 227·94° C. im Mittel.

I.

Gewicht des Brom .....0·98053 Grm.
„ der Luft .....0·17750 „
Dampfdichte .....5·5241.

II.

Gewicht des Brom .....0·97972 Grm.
„ der Luft .....0·17734 „
Dampfdichte .....5·5245.

III.

Gewicht des Brom .....0·97633 Grm.
„ der Luft .....0·17673 „
Dampfdichte .....5·5244.
Mittlerer Werth 5·5243.

Stas hat durch seine classischen Versuche für das Atomgewicht des Brom den Werth 79·951 gefunden, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffes gleich 16 setzt. Es beträgt mithin die nach dem Avogadro'schen Gesetze berechnete theoretische Dampfdichte:

$$\frac{159{\cdot}902}{28{\cdot}943} = 5{\cdot}5247,$$

ein Werth, mit welchem der bei der fünften Versuchsreihe erhaltene Werth vollkommen identisch ist.

Allein ausser dieser Bestätigung des von Stas bestimmten Atomgewichtes lässt sich aus diesen Versuchsdaten noch ein weiteres, wie mir scheint ziemlich bemerkenswerthes Resultat ableiten.

Vereinigt man die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dampfdichten des Brom in eine Formel von der Gestalt: $D = a + bt$, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Constanten a und b die wahrscheinlichsten Werthe: $a = 5{\cdot}8691$; $b = -0{\cdot}00153$. Diese lineare Formel stellt die Beobachtungen ziemlich genau dar. Es ist:

	Dichte	
	nach der Formel	
Temperatur	berechnet	direct gefunden
102·6 ° C.	5·7122	5·7280
131·92	5·6673	5·6400
175·58	5·6005	5·6040
210·32	5·5473	5·5460
227·92	5·5204	5·5243

Die beiden ersten Versuchsreihen fügen sich dieser Formel nicht vollkommen genau, doch betragen die Abweichungen 0·3 Percent beziehlich 0·5 Percent des beobachteten Werthes, scheinen mir mithin noch innerhalb der Grenzen des Zulässigen zu liegen. Für die drei letzten Versuchsreihen ist die Übereinstimmung zwischen den brechneten und direct gefundenen Werthen eine vollkommene.

Der Grund für die nicht vollständige Übereinstimmung der beiden ersten Versuchsreihen ist unschwer darin zu finden, dass bei den betreffenden Temperaturen, die ja dem Siedepunkte des Brom noch verhältnissmässig nahe liegen, die den Verlauf der Dichteabnahme darstellende Curve noch keine gerade Linie, sondern ein Kegelschnitt ist. Berechnet man nämlich mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate eine quadratische Formel, so findet man:

$$D = 5{\cdot}5189 - \frac{8{\cdot}535}{t} + \frac{3190{\cdot}04}{t^2}$$

eine Formel, die sich den Beobachtungen der beiden ersten Versuchsreihen vollkommen anschliesst.

Temperatur	Dichte berechnet	Dichte gefunden
102·6°	5·729	5·728
131·92	5·638	5·640

von da ab verläuft die Curve linear, so dass die frühere Formel Platz greift.

Da es sich nun aber bei den alsbald anzustellenden Betrachtungen um Abweichungen von ganzen Percenten handelt, während die nach der ersten Formel berechneten Werthe von den durch directe Beobachtung gefundenen um höchstens ein halbes Percent abweichen, so glaube ich ohne Bedenken die erste Formel durchwegs anwenden zu können.

Berechnet man nun mit Hilfe dieser Formel die Dichte des Bromdampfes für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Brom, die von 20 zu 20° aufsteigen, und bestimmt die Abweichungen der so berechneten Dichten von der normalen Dichte in Percenten der letzteren, so findet man:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichte	Abweichungen von der normalen	Differenz
40°	5·7115	3·381	
60	5·6809	2·827	0·554
80	5·6503	2·273	0·554
100	5·6197	1·719	0·554
120	5·5891	1·165	0·554
140	5·5585	0·612	0·553
160	5·5279	0·058	0·554.

Wir besitzen eine ganz analoge Versuchsreihe über die Dichte des Chlor, welche vom Prof. E. Ludwig ausgeführt worden ist. Die Resultate dieser Versuchsreihe lassen sich mit vollkommener Genauigkeit darstellen durch die lineare Formel

$$D = 2{\cdot}4855 - 0{\cdot}00017\,t$$

wie aus einer Vergleichung der direct beobachteten und aus dieser Formel berechneten Werthe für D hervorgeht:

t	Dichte nach der Formel berechnet	Dichte gefunden
20°	2·4821	2·4807
50	2·4770	2·4783
100	2·4685	2·4685
150	2·4600	2·4609
200	2·4515	2·4502

Die aus dem Stas'schen Atomgewicht berechnete normale Dichte beträgt:

2·4501

Nehmen wir nun mit Regnault den Siedepunkt des flüssigen Chlor zu —33·6° C. an, und bestimmen wir genau, wie es oben für das Brom geschehen ist, die Dichte des Chlor bei Temperaturen oberhalb seines Siedepunktes, die in gleichen Intervallen aufsteigen, ebenso wie die Abweichungen der gefundenen Dichten von der normalen ausgedrückt in Percenten der letzteren, so finden wir:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichten	Abweichungen von der normalen	Differenz
40	2·4844	1·397	
			0·136
60	2·4810	1·261	
			0·139
80	2·4776	1·122	
			0·138
100	2·4742	0·984	
			0·139
120	2·4708	0·845	
			0·139
140	2·4674	0·706	
			0·135
160	2·4641	0·571	
			0·142
180	2·4606	0·429	
			0·139
200	2·4572	0·290	
			0·188
220	2·4538	0·102	
240	2·4504	0	

Ein Vergleich dieser beiden Zahlenreihen ergibt unmittelbar, dass während das Chlor anfänglich eine weit geringere Abweichung von der normalen Dichte zeigt als das Brom, das letztere sich doch bedeutend schneller der normalen Dichte nähert als das erstere.

Während das Chlor ein Temperaturintervall von 240° oberhalb seines Siedepunktes durchlaufen muss, um die normale Dichte zu erreichen, gelangt das Brom schon bei einer Temperatur zu diesem Werth, der sich nur um 160° über seinen Siedepunkt erhebt.

Für das Jod liegt keine Versuchsreihe, wie für das Chlor und das Brom vor, allein es liegt auf Grund der übereinstimmenden Versuche von Victor Meyer, sowie von Crafts und Fr. Meyer die Vermuthung nahe, dass das Jod schon bei Temperaturen, die sich nur um geringe Werthe über seinen Siedepunkt erheben, die normale Dampfdichte hat. So fand Victor Meyer bei 253° C. für die Dichte des Joddampfes:

8·89, beziehlich 8·83,

während die normale Dichte

8·78

beträgt. Da nun nach den Angaben von Stas der Siedepunkt des reinen Jod gegen 250° C. angenommen werden muss, so würde also das Jod schon bei seinem Siedepunkte die normale Dichte haben.

Die plausibelste Vorstellung, die wir uns über den Grund der Abweichungen der beobachteten Dampfdichten von der normalen bilden können, ist wohl die, dass der Dampf bei Temperaturen, die nicht allzuhoch über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegen, noch Molecularaggregate enthält, die sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur in die einzelnen Moleceln auflösen. Nun sollte man doch wohl von vorneherein vermuthen, dass diese Molecularaggregate sich um so schwieriger zerlegen, je grösser die Masse der einzelnen Moleceln ist, da ja die Attractionskraft, welche dieselben aufeinander ausüben, ihrer Masse proportional sein müsste. Das ist nun aber nicht der Fall, die schwereren Brommoleceln trennen sich viel leichter von einander als die ungleich leichteren Chlormoleceln.

Sollte da eine der Attraction entgegengesetzte Kraft, etwa die der Masse proportionale, durch die Rotation der Moleceln verursachte Centrifugalkraft bedingend sein?

Über die Nachweisung von Harnstoff mittelst Oxalsäure.

Von **Ernst Brücke.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

Beim Aufsuchen von Harnstoff bedient man sich gewöhnlich der Salpetersäure als des besseren Hilfsmittels, die Oxalsäure wird erst in zweiter Reihe in Betracht gezogen. Ihre Anwendung kann indessen bedeutend vervollkommnet werden. Dies geschieht schon dadurch, dass man das Alkoholextract, in dem der Harnstoff gesucht werden soll, nachdem man es in möglichst wenig Alkohol aufgenommen hat, mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure in Äther versetzt. Das Oxalat ist in Ätheralkohol relativ schwer löslich. Als das beste Verfahren ist mir aber das folgende mit den beigefügten Modificationen erschienen: Man zieht das Alkoholextract, statt es in Äthylalkohol aufzunehmen, mit wenig Amylalkohol in der Wärme aus und filtrirt oder giesst, falls die Flüssigkeit klar ist, vorsichtig ab. Zum Ausziehen dient der käufliche Amylalkohol. Er soll so weit rein sein, dass darin aufgelöste Oxalsäure ihn nicht röthlich oder braun färbt. Ein mässiger Gehalt an Weingeist macht ihn nicht unbrauchbar. Auch der, den ich anwendete, enthielt solchen noch in ziemlicher Menge. Es wurde eine Probe mit Wasser ausgeschüttelt und ein Theil der wässerigen Flüssigkeit abdestillirt. Die Menge des Jodoforms, die mit Hilfe dieses Destillates erhalten werden konnte, zeigte, dass der Gehalt an Äthylalkohol immerhin nicht ganz unbedeutend war. Gleichgiltig ist übrigens dieser Gehalt nicht. Ich habe einige Proben mit einer Portion des Amylalkohols angestellt, die durch längeres Erhitzen im Schwefelsäurebade von dem grössten Theile ihres Äthylalkohols befreit war, und fand, dass sich bei diesen der oxalsaure Harnstoff vollständiger ausschied. Die Fällung geschieht durch eine kalt gesättigte Lösung von Oxalsäure in Amylalkohol.

Die Krystalle sind gewöhnlich jetzt noch klein. Zeigen sie sich selbst für die mikroskopische Untersuchung nicht hinreichend gross und ausgebildet, so erwärmt man das Ganze in der Eprouvette, in der der Niederschlag entstanden ist, bis sie sich vollständig wieder aufgelöst haben. Man lässt erkalten, und nun krystallisirt das Oxalat in grösseren und besser ausgebildeten Gestalten heraus.

Man kann auch so verfahren, dass man statt der Lösung von Oxalsäure in Amylalkohol, Oxalsäure in Substanz zusetzt, dann erwärmt, bis sich Alles gelöst hat, und wieder erkalten lässt. Der Gewinn besteht darin, dass man die Menge der Flüssigkeit nicht unnöthig vermehrt, man muss aber einen zu grossen Überschuss von Oxalsäure vermeiden, damit diese nicht beim Erkalten als solche herauskrystallisirt.

Man kann endlich auch die Lösung des Harnstoffs in Amylalkohol mit einer Lösung von Oxalsäure in entwässertem Äther fällen. Die Ausscheidung erfolgt dabei rasch und reichlich, aber die Krystalle, die man erhält, sind meistens klein und mangelhaft ausgebildet, so dass die Erkennung erschwert ist. Wohl aber könnte sich dieses Verfahren da empfehlen, wo man etwa behufs quantitativer Bestimmung den oxalsauren Harnstoff möglichst vollständig gewinnen wollte. Man könnte in solchen Fällen auch erst Oxalsäure in Substanz hinzufügen und erwärmen, um grosse Krystalle zu erhalten, und schliesslich den Überschuss an Oxalsäure mittelst entwässerten Äthers wieder entfernen. Zeigte es sich, dass kein solcher Überschuss vorhanden, sondern noch Harnstoff im Überschuss, so wäre die Ausfällung mittelst der ätherischen Oxalsäurelösung zu beendigen.

Über das Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron.

Von Dr. **J. M. Eder** und **G. Ulm.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1882.)

I. Quecksilberjodid löst sich in einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder Kali bekanntlich in reichlicher Menge zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit auf. Um zu bestimmen, in welchen relativen Verhältnissen die beiden Bestandtheile in der Lösung enthalten sind, wurde eine Lösung von ungefähr 20 Grm. krystallisirtem unterschwefligsauren Natron auf 100 CCm. Wasser bei 15° C. mit Quecksilberjodid gesättigt.

Die Lösung enthielt in Gewichtsprocenten:

	a)	*b)*
Quecksilberjodid	16·14	16·17
Unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3$)	10·9	10·8

Diese Zahlen entsprechen dem Verhältniss von 1 Molecul HgJ_2 zu 2 Moleculen $Na_2S_2O_3$; d. h. 1 Theil Quecksilberjodid erfordert 1·09 Theile krystallisirtes unterschwefligsaures Natron zu seiner Auflösung.

II. Beim Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberjodid und unterschwefligsaurem Natron im Vacuum über Schwefelsäure zersetzt sich dieselbe: Sie entwickelt schweflige Säure und scheidet einen gelben, am Licht sich rasch grünschwarz färbenden Niederschlag von Quecksilberjodür aus, welchem sich später Schwefel und Schwefelquecksilber beimischt.

Beim Verdampfen zur Trockniss bildet sich Schwefelquecksilber und Jodnatrium, welche Reaction schon früher zu analytischen Trennungsmethoden benützt wurde.

III. Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Kali, Ferro- und Ferridcyankalium trübt nicht die Lösung. Alkohol fällt aus der

concentrirten wässerigen Lösung ein schweres, stark lichtbrechendes Öl, welches nur wenig Jod mehr enthält und durch neuerliches Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol von diesem befreit werden kann. Im Vacuum scheidet es (eventuell neben Quecksilberjodür) braunrothes bis braunschwarzes Schwefelquecksilber aus.

Die Zerlegungsproducte einer wässerigen Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron durch Alkohol wurden in folgendem quantitativen Verhältniss erhalten:

In Alkohol löslich	Quecksilberjodid	11·96 Proc.
	Jodnatrium	8·47 „
	Unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3$)	0·75 „
In Alkohol unlöslich	Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd (HgS_2O_3)	5·57 „
	Unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3$)	4·95 „

Die Analyse wurde in folgender Weise vorgenommen: Das Quecksilber wurde mittelst Schwefelammonium gefällt, das Filtrat zur Entfernung des letzteren mit Cadmiumnitrat versetzt und dann das Jod mittelst Silbernitrat und Salpetersäure gefällt. Die unterschweflige Säure wurde mit Chlorwasser oxydirt und dann mit Chlorbaryum als Sulfat gefällt und gewogen.

Der in Alkohol lösliche Theil enthält demnach Quecksilberjodid und Jodnatrium in einem, dem Doppelsalze $HgJ_2 . (NaJ)_2$ nahe kommenden Verhältniss (für 11·96 Theile HgJ_2 sind 7·90 Theile NaJ die berechnete Menge). Die Zusammensetzung des unlöslichen Theiles deutet auf die mit unterschwefligsaurem Natron verunreinigte Verbindung $HgS_2O_3 . (Na_2S_2O_3)_2$ hin, welche letztere noch nicht rein dargestellt werden konnte.[1]

Die Spaltung der Lösung von $HgJ_2 + 2Na_2S_2O_3$ durch Alkohol erfolgt demnach nach der Gleichung

$$2(HgJ_2 + 2Na_2S_2O_3) = HgS_2O_3 . (Na_2S_2O_3)_2 + Na_2S_2O_3 + HgJ_2(NaJ)_2.$$

[1] Das Verhalten des in Alkohol unlöslichen Theiles beim längeren Stehen (nämlich Ausscheidung von Schwefelquecksilber) stimmt mit den Eigenschaften der Lösung von Quecksilberoxyd in unterschwefligsaurem Natron überein. Aus letzterer fällt nach Rammelsberg (Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Aufl., Bd. III, S. 858) Alkohol eine dickflüssige Masse, welche mit der Zeit Schwefelquecksilber absetzt.

Aus einer Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Kali fällt Alkohol seidenglänzende jodfreie Nadeln des von Rammelsberg beschriebenen[1] unterschwefligsauren Quecksilberoxyd-Kali.

IV. Die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron zersetzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung eines im Dunklen gelbrothen, im Lichte schwärzlichen Niederschlages, sowohl bei Luftabschluss, als bei Luftzutritt, langsam (nach einigen Wochen) bei gewöhnlicher Temperatur, rasch (nach einigen Stunden oder in kürzerer Zeit) beim Erwärmen. Der Niederschlag besteht aus wechselnden Mengen Quecksilberjodür, Schwefelquecksilber und Schwefel, von welchem das erstere sehr lichtempfindlich ist.

Im Lichte erfolgt eine etwas reichlichere Ausscheidung des Niederschlages, so dass man die erwähnte Lösung als lichtempfindlich, allerdings nur in geringem Grade bezeichnen muss. Das Verhältniss der Menge des Präcipitates im Lichte zu jener im Dunklen schwankt von 1 : 1·08 bis 1 : 1·12 (vergl. sub. VI).

Der Niederschlag einer mit Quecksilberjodid gesättigten concentrirten wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron zeigte beim fortgesetzten digeriren (bei Luftabschluss) in der Wärme folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefel, durch Schwefelkohlenstoff extrahirbar	0·97	0·64	3·39	41·91
Schwefel, durch Schwefelkohlenstoff nicht extrahirbar	6·31	7·96	6·62	4·98
Quecksilber	63·43	64·67	66·02	37·78
Jod	31·05	26·89	22·56	14·90
Summe .	101·76	100·17	98·59	99·57

Die Befunde wurden auf die näheren Bestandtheile Quecksilberjodür und Schwefelquecksilber gerechnet und erhalten:

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Aufl., Bd. III, S. 851.

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilberjodür	79·94	69·23	58·08	38·36
Schwefelquecksilber	16·87	25·90	35·38	16·61
Elementarer Schwefel, in CS_2 unlöslich	3·98	4·39	1·74	2·69
Elementarer Schwefel, in CS_2 löslich	0·97	0·64	3·39	41·91

I. war zwei Stunden bei 40 bis 50° C. digerirt; die Farbe des Niederschlages war gelb. Das Filtrat davon (II.) war drei Stunden lang 45 bis 50° C. erwärmt; Farbe des Niederschlages orangeroth. Das Filtrat III. wurde 5 bis 6 Stunden lang bei derselben Temperatur erhalten; Farbe des Niederschlages tief orangeroth. Schliesslich wurde das Filtrat (IV.) von dem letztgenannten Niederschlage durch 12 bis 15 Stunden bei etwa 50° erwärmt; Farbe des Niederschlages zinnoberroth.

Es entsteht demnach ein Niederschlag von Quecksilberjodür, welchem sich Schwefelquecksilber als Zinnober (wie die Farbe beweist) in um so grösserer Menge beimengt, je länger man die Lösung erwärmt. Zugleich fällt neben dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel eine, bei fortgesetzter Erwärmung rasch wachsende, Menge von in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel nieder.[1]

Enthält die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron einen Überschuss des letzteren, so scheidet sich beim Erwärmen unter SO_2-Entwicklung ein zinnoberrother Niederschlag, welcher keinen freien Schwefel enthält, aus, weil das unterschwefligsaure Natron den letzteren löst.

Die Analyse des Niederschlages ergab:

Quecksilber	81·70 Proc.
Schwefel	12·26 „
Jod	4·34 „

Daraus lässt sich der Gehalt zu 86·83 Proc. Schwefelquecksilber und 11·17 Proc. Quecksilberjodür berechnen.

---

[1] Nach Field soll die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron beim vorsichtigen Erwärmen jodfreien Zinnober absetzen (Jahresber. f. Chemie, 1863, S. 180). Wir erhielten niemals einen solchen.

V. Versetzt man eine Lösung von Quecksilber-Kaliumjodid ($HgJ_2 . 2KJ$) mit unterschwefligsaurem Natron, so erhält man beim längeren Erwärmen auf 80° C. einen schwarzen voluminösen Niederschlag. Er zeigt die Zusammensetzung:

Schwefel, durch Schwefelkohlenstoff extrahirbar	17·36 Proc.
„ „ „ nicht extrahirbar	10·11 „
Quecksilber	67·20 „
Jod	5·46 „

Daraus lässt sich berechnen:

Quecksilberjodür	14·06 Proc.
Schwefelquecksilber	67·99 „

Die schwarze Färbung des Niederschlages rührt von der Zersetzung des Quecksilberjodürs mit Jodkalium her, welche auch bei Abwesenheit von unterschwefligsaurem Natron erfolgt. Der Process erklärt sich demnach dadurch, dass das Quecksilber-Kaliumjodid primär so wie Quecksilberjodid zersetzt wird und das Jodkalium auf das Product der Reaction (Quecksilberjodür) secundär einwirkt.

VI. Wie schon erwähnt wurde, scheidet die Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron im Dunklen einen gelben, im Lichte einen schwärzlichen Niederschlag aus. Um den Unterschied der Zusammensetzung beider Producte zu untersuchen, wurde eine Probe *(A)* der Lösung in luftdicht verschlossenen Flaschen im Lichte, eine andere *(B)* im Dunklen aufbewahrt.

	A (Im Lichte).	*B* (Im Dunklen).
Quecksilber	58.22 Proc.	64·97 Proc.
Jod	23·73 „	26·23 „
Gesammt-Schwefel	17·78 „	9·70 „
Summe	99·73 Proc.	100·90 Proc.

Daraus lässt sich berechnen:

	A (Im Lichte).	*B* (Im Dunklen).
Quecksilberjodür	61·10 Proc.	67·54 Proc.
Schwefelquecksilber	24·19 „	27·44 „
Ungebundener Schwefel	14·44 „	5·92 „

Hiezu ist zu bemerken, dass das geschwärzte „Quecksilberjodür" jedenfalls eine jodärmere Verbindung ist. Da aber trotzdem bei *A* mehr ungebundener Schwefel durch Berechnung resultirt, so ergibt sich, dass ohne Zweifel im Lichte neben dem sich alsbald schwärzenden Gemenge von Quecksilberjodür aus Schwefelquecksilber mehr Schwefel ausgeschieden wird, als bei Lichtausschluss. Die richtige Erklärung dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass das unterschwefligsaure Natron für sich selbst im Lichte eine reichlichere Menge Schwefel ausscheidet, als im Dunklen.

VII. Reaction der Lösung von Quecksilberjodid in unterschwefligsaurem Natron auf Silber.

Eine verdünnte Lösung davon wirkt auf frisch gefälltes metallisches Silber (mittelst Eisenvitriol aus Silbernitrat) rasch ein. Es färbt sich dunkel und geht in ein Gemisch von Quecksilberjodür und Jodsilber über.[1]

Die Analyse des gewaschenen und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages wurde in folgender Weise vorgenommen. Das Gesammt-Silber wurde durch Glühen, Reduciren des Rückstandes mit Zink und Wägen des so erhaltenen metallischen Silbers bestimmt; der an Jod nicht gebundene Theil des Silbers wurde durch Behandeln des Gemisches mit concentrirter unterschwefligsaurer Natronlösung, Glühen etc. bestimmt. Das Quecksilber wurde aus der Lösung in Salpetersäure mittelst Cyankalium und darauffolgende Zersetzung mit Salpetersäure und filtriren vom Cyansilber abgeschieden. Das Jod wurde aus dem Gemisch durch Digeriren mit Schwefelammonium, wie oben angegeben, abgeschieden.

Die Analyse ergab:

Metallisches Silber	55·03 Proc.
Silber in Form von Jodid	7·81 „

[1] Ein photographisches Silbernegativ wird durch diese Behandlung dunkler und dichter, welche Erscheinung zuerst Edwards (Photographic News, 1879, S. 514) zur Verstärkung dünner Negative benützte. H. W. Vogel schloss aus dem Verhalten solcher verstärkter Negative gegen concentrirtes unterschwefligsaures Natron, dass sie kein Schwefelquecksilber, sondern Quecksilberjodür enthalten (Photogr. Mittheil., Bd. XVI, S. 241).

Jod an Silber gebunden	9·18 Proc.
Rest vom Gesammt-Jod (an Quecksilber gebunden)	11·60 „
Quecksilber	17·15 „
Summe .	100·61 Proc.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Silber (in Folge zu kurzer Digestion)[1] nur oberflächlich verändert war und dass Silberjodid und Quecksilberjodür in einem Verhältniss vorhanden waren, welches weniger des ersteren aufweist, als einem Gemenge gleicher Molecule entspricht. Ein Theil des gebildeten Jodsilbers hatte sich nämlich in unterschwefligsaurem Natron gelöst. — Concentrirte unterschwefligsaure Natronlösung löst aus dem Niederschlag das ganze Jodsilber auf, indem zugleich ein Theil des Quecksilberjodürs sich auflöst und eine dunkler gefärbte Quecksilberverbindung zurückbleibt.

VIII. Das beschriebene Verhalten der Lösung des Quecksilberjodides in unterschwefligsaurem Natron führt zur Annahme, dass sich ein Doppelsalz von der Formel

$$HgJ_2 \cdot (Na_2S_2O_3)_2$$

bildet, wofür die Löslichkeitsbestimmung (sub I.) spricht. Es ist dies somit ein ähnliches Doppelsalz, wie das von Kessler dargestellte Doppelsalz von Quecksilbercyanid mit unterschwefligsaurem Natron.

Allerdings könnte auch angenommen werden, dass sich durch Doppelzersetzung $HgS_2O_3 \cdot (Na_2S_2O_3)_2$ neben Jodquecksilber-Jodnatrium bildet, welche Salze sich durch Alkohol (sub III.) ausscheiden lassen.

Wäre aber unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron in der Lösung enthalten, so könnte sie nicht tagelang haltbar sein, denn das erstere scheidet kurze Zeit nach seiner Entstehung Schwefelquecksilber aus; der sich allmälig bildende Niederschlag könnte dann auch nicht Quecksilberjodür enthalten, da eine in Zersetzung begriffene und dann mit Jodkalium versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd-Natron dennoch nicht

[1] Nach fünftägiger Digestion enthielt der Niederschlag nur mehr 1·23 Proc. metallisches Silber.

Jod in den Niederschlag aufnimmt. Ferner wirkt das letztgenannte Doppelsalz (welches nur in alkalischer Lösung beständig ist) auf Silber nicht ein, bildet kein Quecksilberoxydul und somit könnte ein etwa vorhandenes Gemisch von unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd-Natron mit Jodquecksilber-Jodnatrium nicht die sub IV. beschriebene Reaction zeigen.

Die aus den vorstehenden Untersuchungen abgeleitete Existenz des Doppelsalzes von Quecksilberjodid mit unterschwefligsaurem Natron erscheint somit nicht zweifelhaft.

Über zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

Im Verlaufe unserer Arbeiten über den Campher und seine Derivate, hielten wir es vom theoretischen Standpunkte für nöthig, die Bromsubstitutionsprodukte in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Monobromcampher.

Diese bereits seit längerer Zeit bekannte Verbindung $C_{10}H_{15}BrO$ wurde von Perkin,[1] Swarts,[2] Montgolfier[3] und R. Schiff[4] untersucht. Nach den Resultaten dieser Arbeiten bildet derselbe farblose, monokline Krystalle, die bei 76° C. schmelzen und bei 274° C. unzersetzt sieden. Mit alkoholischem Kali behandelt oder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erwärmt, wird $C_{10}H_{16}O$ Campher zurückgebildet. Beim Erhitzen mit Salpetersäure hat R. Schiff eine krystallinische Substanz $C_{10}H_{14}BrNO_3$ erhalten, die er als Bromnitrocampher bezeichnet Wir haben diese Reactionen des Monobromcamphers wiederholt und dabei die angegebenen Resultate bestätigt gefunden.

Weiterhin suchten wir die Wirkung des Phosphorpentachlorides auf den Monobromcampher festzustellen. Vermischt man denselben in feinverriebenem Zustande mit Phosphorpentachlorid, so ist keine Einwirkung bemerkbar. Beim vorsichtigen

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Supl. 4, S. 124.

[2] Jahresb. 1866, S. 622; Zeitschrift f. Chem. 1866, S. 628. Bul. soc. chim. [2] VII, S. 498.

[3] Bul. soc. chim. 23, 1875, S. 253.

[4] Gaz. chim. 11, 178; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1406.

Erhitzen verflüssigt sich das Gemenge, ohne viel Salzsäure zu entwickeln und erstarrt wieder beim Erkalten. Hierauf mit Wasser behandelt, fiel eine weisse Substanz aus, die gepresst und getrocknet den Schmelzpunkt von 74° C. zeigte, somit unveränderter Monobromcampher war. Lässt man ein Gemenge von Phosphorchlorid und Monobromcampher etwa zwei Wochen in der Kälte stehen, so erhält man eine rauchende Flüssigkeit, die eine Lösung von unverändertem Monobromcampher in Phosphoroxychlorid ist, da die mit Wasser gefällte Verbindung wieder den Schmelzpunkt von 74° C. ergab. Es ist daraus zu ersehen, dass der Monobromcampher von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen wird.

Der Monobromcampher liefert bei weiterer Einwirkung von Brom, Bibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$. Über die Eigenschaften dieser Verbindung finden wir in der Literatur widersprechende Angaben.

Wird nach Perkin Monobromcampher mit Brom gemischt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die analog der Verbindung von Campher mit Brom $C_{10}H_{16}O.Br_2$ wahrscheinlich $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$ sind. Beim Erhitzen wird Bromwasserstoff abgespalten und dadurch Bibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ gebildet.

Swarts gibt an, dass durch Erhitzen von Monobromcampher mit zwei Atomen Brom auf 120° C. in geschlossenen Gefässen Bibromcampher entsteht, der farblose Prismen bildet, bei 114·5° C., jedoch auch unter siedendem Wasser schmilzt und gegen 285° unter erheblicher Zersetzung destillirt. Lässt man die zur Bildung des Bibromcamphers nöthige Menge Brom direct auf Campher einwirken, so entsteht ein schwarzes, schwierig zu reinigendes Produkt.

Montgolfier hat Bibromcampher direct aus Campher und auch aus Monobromcampher dargestellt. Er gibt keinen Schmelzpunkt an und hat gefunden, dass die alkoholische Lösung seines Produktes mit Natriumamalgam behandelt, leicht Campher liefert.

R. Schiff fand für den Bibromcampher den Schmelzpunkt von 57° C. und hat daraus bei der Einwirkung von Ätzkali auf eine alkoholische Lösung Monobromcampher (Schmelzpunkt 76° C.) erhalten. Er führt auch an, dass Armstrong und Matthews [1]

[1] Journ. chem. soc. 1877.

den Schmelzpunkt des Bibromcamphers bei 57° C. gefunden haben und vermuthet, dass die in der Literatur wiederholte Angabe, der Schmelzpunkt des von Swarts dargestellten Bibromcamphers liege bei 114·5° C., in Folge eines Druckfehlers auf einem Irrthume beruhe.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Brom auf Monobromcampher je nach den Bedingungen, unter welchen die Versuche ausgeführt werden, zwei wesentlich verschiedene Bibromderivate $C_{10}H_{14}Br_2O$ gebildet werden.

Es wurden die folgenden Versuche ausgeführt, um die Bedingungen zu ermitteln, wie diese Verbindungen entstehen. Nach der Theorie sollte die Bildung von Bibromcampher nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_{10}H_{15}BrO + 2Br = HBr + C_{10}H_{14}Br_2O.$$

I. Versuch. Wenn man nach der angeführten Gleichung entsprechende Mengen Brom mit Monobromcampher in zugeschmolzenen Röhren durch 6—8 Stunden auf 120° C. erhitzt, so enthält das Reactionsprodukt kein freies Brom mehr; es hat sich Bromwasserstoff in reichlichen Mengen und ein brauner Syrup gebildet, aus dem sich allmälig eine krystallinische Substanz ausscheidet. Die nach längerem Stehen davon abgesaugte Mutterlauge krystallisirt weiterhin nur sehr schwierig. Die feste Verbindung ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in prismatischen Nadeln, die bei 61° C. schmelzen.

Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0·3068 Grm. Substanz lieferten 0·4320 Grm. CO_2 und 0·1338 Grm. H_2O.

II. 0·2860 Grm. Substanz lieferten 0·3455 Grm. AgBr. [1]

III. 0·2626 „ „ „ 0·3162 „ „

---

[1] Wir haben bei dieser und allen folgenden Bestimmungen des Broms in den Bromderivaten des Camphers die Substanz mit Ätzkalk geglüht, da wir die Erfahrung gemacht hatten, dass nach der Methode von Carius die Zersetzung bei diesen Körpern oft unvollständig war.

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2O$
	I	II	III	
C	38·40%	—	—	C ..... 38·71%
H	4·84 „	—	—	H ..... 4·52 „
Br	—	51·41	51·24%	Br ..... 51·61 „

Die Substanz ist somit reiner Bibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$.

II. Versuch. Werden die Gewichtsmengen von Monobromcampher und Brom in dem Verhältnisse von $C_{10}H_{15}BrO$ zu 3Br angewendet und wie früher durch 6—8 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 120—125° C. erhitzt, so tritt auch dann die Gesammtmenge des Broms in Reaction. Es entsteht wieder viel Bromwasserstoff und ein brauner Syrup, welcher ebenfalls bei längerem Stehen Krystalle absetzt, jedoch mit absolutem Alkohol vermischt, sogleich eine pulverförmige krystallinische Ausscheidung liefert. Diese unterscheidet sich von der bei dem früheren Versuche erhaltenen dadurch, dass sie selbst in kochendem Alkohol nur schwer löslich ist und beim Abkühlen der Lösung sofort in Form von derben rechtwinkligen Tafeln erhalten wird, die abgepresst bei 114—115° C. schmelzen und, wie die Analyse zeigt, auch nach der Formel $C_{10}H_{14}Br_2O$ zusammengesetzt sind.

I. 0·2954 Grm. Substanz ergaben 0·1247 Grm. H_2O und 0·4200 Grm. CO_2.

II. 0·3435 Grm. Substanz ergaben 0·1378 Grm. H_2O und 0·4892 Grm. CO_2.

III. 0·3532 Grm. Substanz ergaben 0·1418 Grm. H_2O und 0·4972 Grm. CO_2.

IV. 0·2382 Grm. Substanz ergaben 0·2895 Grm. AgBr.

V. 0·3650 Grm. Substanz ergaben 0·4385 Grm. AgBr.

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C	38·77	38·84	38·39%	—	—
H	4·69	4·45	4·46 „	—	—
Br	—	—	—	51·71,	51·45%

	Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2O$
C	38·71%
H	4·52 „
Br.....	51·61 „

Die von der krystallinischen Substanz abgesaugte Lösung bildete nach längerem Stehen in offenen Gefässen zwei Schichten und an den Wänden begannen sich röthliche Krystalle abzuscheiden, die auch aus der Lauge durch Destillation mit Wasserdampf in grösserer Menge erhalten werden konnten. Zwischen Papier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz diese Substanz bei 76° C. und erwies sich bei der Analyse als Monobromcampher. 0·2908 Grm. Substanz lieferten 0·2394 Grm. AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{15}BrO$
Br	35·03%	34·63%

Nach der Destillation mit Wasserdampf blieben noch bedeutende Mengen eines nicht flüchtigen zähen Öles zurück, das sich in Alkohol leicht auflöst und mit alkoholischem Kali schon in der Kälte viel Bromkalium ausscheidet. Nachdem man einige Zeit erwärmt hatte, wurde das Bromkalium abfiltrirt, im Filtrat der Alkohol abdestillirt, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung gab nach dem Abdunsten des Äthers eine braune, ölige Masse, die nicht unverändert destillirbar ist, sondern die erhitzt, sich von selbst unter Abspaltung von Bromwasserstoff weiter zersetzt.

Diese Versuche zeigen, dass sowohl die bei 61° C., als auch die bei 115° C. schmelzende Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}Br_2O$ besitzen und dass somit bei der Einwirkung von Brom auf Monobromcampher zwei isomere Bibromcampher gebildet werden können. Der kürzeren Ausdrucksweise wegen, wollen wir die bei 61° C. schmelzende Verbindung α Bibromcampher und die bei 115° C. schmelzende als β Bibromcampher bezeichnen.

Aus dem Vorhergehenden ist zu ersehen, dass die Bildung des β Bibromcamphers durch die Einwirkung eines Überschusses an Brom bedingt ist. Demnach erschien es uns nicht unwahr-

scheinlich, dass der α Bibromcampher durch weitere Einwirkung von Brom in β Bibromcampher umgewandelt werden könne.

III. Versuch. Es wurde α Bibromcampher mit Brom in dem Verhältnisse von $C_{10}H_{14}Br_2O$ zu 1Br, im zugeschmolzenen Rohre durch 6 bis 8 Stunden auf 120—125° C. erhitzt. Das Reactionsprodukt enthielt kein freies Brom, dagegen viel Bromwasserstoff und bildete einen braunen, zähen Syrup. Aus dem Letzteren wurden durch Behandlung mit Alkohol Krystalle erhalten, die sich nach entsprechender Reinigung als unveränderter α Bibromcampher erwiesen. Die Mutterlauge bestand aus einem dickflüssigen Öle, aus welchem selbst nach längerem Stehen keine Krystalle erhalten werden konnten. Bei der Destillation trat unter Abspaltung von Bromwasserstoff theilweise Zersetzung ein und es ging nur wenig unveränderter α Bibromcampher in das Destillat über.

IV. Versuch. Anders verhält es sich, wenn man die dem obigen Verhältnisse entsprechende Menge Brom verdoppelt und durch 24 Stunden auf 120—125° C. erhitzt. Auch bei diesem Versuche war die Gesammtmenge des angewandten Broms in Reaction getreten und am oberen Theile der Röhren ein rothes blättriges Sublimat entstanden, welches allmälig unter Abgabe von Brom, bei 61° C. schmelzenden α Bibromcampher lieferte; es dürfte dies eine wenig beständige Verbindung von $C_{10}H_{14}Br_2O$ mit Brom gewesen sein. Der Röhreninhalt war dickflüssig, braunroth gefärbt und begann nach längerem Stehen Krystalle auszuscheiden. Durch Vermischen mit Alkohol konnte jedoch gleich ein krystallinisches Pulver erhalten werden, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol den charakteristischen Schmelzpunkt des β Bibromcamphers (115° C.) zeigte.

Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0·2816 Grm. Substanz lieferten 0·3963 Grm. CO_2 und 0·1180 Grm. H_2O.

II. 0·2880 Grm Substanz lieferten 0·3500 Grm. AgBr.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2O$
	I	II	
C	38·38%	—	C ..... 38·71%
H	4·65 „	—	H ..... 4·52 „
Br	—	51·71%	Br .... 51·61 „

Es lässt sich demnach durch die längere Einwirkung eines Überschusses an Brom, der α Bibromcampher in β Bibromcampher überführen.

Wir wollen nun die beiden isomeren Verbindungen und einige damit ausgeführte Reactionen beschreiben.

α Bibromcampher.

Die Darstellung dieses Körpers aus Monobromcampher bietet bei Einhaltung der bereits angegebenen Verhältnisse keine besonderen Schwierigkeiten. Wir haben eine Ausbeute von ungefähr 30% erzielt.

Der α Bibromcampher ist in Wasser so gut wie unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Äther, Essigäther, Petroleumäther leicht löslich und kann besonders aus letzteren in grossen, durchsichtigen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden, die nach den Untersuchungen des Herrn Professor v. Zepharovich[1] folgende krystallographische Verhältnisse zeigen:

Krystallform rhombisch.

$$a : b : c = 0{\cdot}7925 : 1 : 0{\cdot}5143$$

$$b(010) . q(011) . r(101) . p(110)$$
$$\infty P\breve{\infty} \quad P\breve{\infty} \quad P\bar{\breve{\infty}} \quad \infty P.$$

Die Krystalle schmelzen bei 61° C., über diese Temperatur erhitzt, fangen sie an etwas zu sublimiren; beim Destilliren tritt jedoch unter Bromwasserstoffentwicklung Zersetzung ein.

Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 120° C., werden blos sehr geringe Mengen von Bromwasserstoff abgespalten. Der α Bibromcampher bleibt unverändert; obwohl er bei dieser Behandlung längere Zeit flüssig ist, erstarrt er dann wieder plötzlich und zeigt alle früheren Eigenschaften.

Einwirkung von alkoholischem Kali. Wird α Bibromcampher mit etwa der fünffachen Menge alkoholischem Kali im

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. LXXXIII. Bd.

geschlossenen Rohre auf 90° C. durch 6 Stunden oder längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich eine ziemliche Menge von Bromkalium aus. Die davon abfiltrirte Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser und riecht deutlich nach Campher. Beim Ausschütteln mit Äther und Abdunsten der ätherischen Lösung erhält man Krystalle, welche nach dem Reinigen den Schmelzpunkt von 76° C. zeigten. Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit durch Schwefelsäure angesäuert, dann wieder mit Äther extrahirt, gibt an diesen eine braune harzartige Masse ab, welche sich beim Destilliren zersetzt. Es wird also bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf α Bibromcampher hauptsächlich Monobromcampher erzeugt, welcher dann zum Theile weiter in Campher übergeführt wird. Dasselbe Resultat hat R. Schiff mit seinem (bei 57° C. schmelzenden) Bibromcampher erhalten.

Einwirkung von Natriumamalgam. Wenn eine Lösung von α Bibromcampher in verdünntem Alkohol und Äther mit einem Überschusse von zweipercentigem Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt wird, so entsteht Campher und Monobromcampher. Letzterer kann aus der alkoholischen Lösung isolirt und schliesslich vollständig in Campher übergeführt werden.

α Bibromcampher in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam und mit Salzsäure gesättigtem Äther behandelt, bildet Campher neben etwas Oel.

Phosphorpentachlorid verändert den Körper in der Kälte nicht, auch beim Erhitzen tritt blos Lösung ein und durch Fällen mit Wasser kann man die unveränderte Substanz wieder erhalten.

Einwirkung von Natrium und Kohlensäure. 10 Gr. α Bibromcampher wurden in Toluol gelöst, mit 6 Grm. Natrium ($C_{10}H_{14}Br_2O + 4Na$ entsprechen 2·9 Grm. Na) unter gleichzeitigem Einleiten von trockener Kohlensäure durch etwa 6 Stunden auf 120° C. erhitzt und hierauf im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Das Toluol wurde von der ausgeschiedenen Salzmasse, welche noch viel metallisches Natrium enthielt, abgegossen. Diese wurde vorsichtig, nach und nach, mit Wasser in Lösung gebracht und auch das Toluol mit Wasser ausgeschüttelt. Die

wässerigen Lösungen wurden dann vereinigt; in denselben konnte selbst nach 24stündigem Stehen keine Borneolausscheidung bemerkt werden. Beim Versetzen der stark alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure trat keine Entwicklung von Kohlensäure auf, die Flüssigkeit trübte sich und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten eine schwach gelblich gefärbte, halbfeste, theilweise krystallinische Masse. Mit heissem Wasser behandelt, konnte die Substanz nahezu vollständig in Lösung gebracht werden; die filtrirte Lösung schied beim Abkühlen farblose Krystallnadeln ab, die bei 123 bis 124° C. schmolzen und sich als reine Campherkohlensäure erwiesen. Auch der von Wasser nicht gelöste, geringe Theil, konnte durch Behandeln mit Ätzkali, Ausfällen mit Schwefelsäure und neuerliches Auflösen in Wasser, weiter vollständig in krystallinische Campherkohlensäure übergeführt werden.

Es zeigt sich somit, dass der α Bibromcampher durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure in Campherkohlensäure umgewandelt werden kann, eine Reaction, welche offenbar für die Constitution dieser beiden Verbindungen von grosser Wichtigkeit ist. Wir werden hierauf bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Einwirkung von Salpetersäure. Wenn man α Bibromcampher mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure im Proberöhrchen erhitzt, so schmilzt derselbe zunächst und wird schliesslich gelöst, ohne dass selbst beim Kochen rothe Dämpfe entwickelt werden. Beim Erkalten der Lösung oder beim Fällen mit Wasser wird die Substanz wieder unverändert erhalten. Wendet man jedoch ein Gemenge von gleichen Theilen concentrirter und rauchender Salpetersäure an, so tritt bei längerem Stehen Lösung ein; wird dann destillirt, so geht mit Salpetersäure ein schweres, rothbraunes Öl über. Unterbricht man nach einiger Zeit die Destillation, so ist auch im Rückstande eine derartige ölige Ausscheidung vorhanden. Das Öl in der Vorlage und im Rückstande verhielt sich vollständig gleich und wurde durch wiederholtes Destilliren mit Salpetersäure nicht weiter verändert.

Das ölige Produkt löst sich nicht beim Behandeln mit Wasser und wurde bei öfterem Ausschütteln heller; die wässerige Lösung zeigte keine Bromreaction. Das Öl ist mit Wasserdämpfen flüchtig

und wird selbst beim Schütteln mit kohlensaurem Kali oder Ätzkali nicht fest. Das in ätherischer Lösung sorgfältig mit Wasser gewaschene Öl erwies sich stickstoff- und bromhaltig. Es wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

β Bibromcampher.

Wie aus den bereits angeführten Versuchen hervorgeht, entsteht diese Verbindung, wenn auf Monobromcampher ein Überschuss von Brom durch längere Zeit bei höherer Temperatur in geschlossenen Gefässen einwirkt. Das bei Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers befolgte Verfahren soll hier etwas näher beschrieben werden. Auf 11 Grm. Monobromcampher gibt man 15 Grm. Brom in jede Röhre und erhitzt selbe in etwas geneigter Lage durch 10—12 Stunden auf 125—130° C. Bei der grossen Menge des dabei gebildeten Bromwasserstoffgases und des hiedurch bedingten bedeutenden Druckes empfiehlt es sich, möglichst geräumige, respective lange Glasröhren zu verwenden. [1] Nach dem Öffnen der Röhren findet sich in denselben eine dicke, braune aber durchsichtige Flüssigkeit vor, die beim Ausleeren durch den entweichenden Bromwasserstoff zu einem gelblichen Schlamme aufgetrieben wird. Nach dem Zusammensinken desselben und Abrauchen des Bromwasserstoffes ist das Produkt meist zu einer bräunlichen, deutlich krystallinischen Masse erstarrt. Wird dieselbe mit absolutem Alkohol, dem man etwas Äther zufügt, vermengt, so bleibt der gebildete β Bibromcampher als ein feines krystallinisches, wenig gefärbtes Pulver ungelöst, während aus der braunen alkoholischen Lauge nach einigem Stehen sich noch geringe Mengen der Verbindung ausscheiden. Durch Absaugen wird die Substanz nahezu weiss, und es genügt, ein zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem, absolutem Alkohol, um sie vollständig rein zu erhalten. Die Ausbeute beträgt 38—40% der berechneten Menge an Bibromcampher.

---

[1] Die angewandten Röhren waren 75—80 Ctm. lang und hatten 15—17 Mm. inneren Durchmesser. Es zeigte sich, dass die Röhren, sobald selbe durch den wiederholten Gebrauch nur etwa 65 Ctm. Länge hatten, selten mehr eine weitere Operation aushielten, sondern oft während des Erhitzens explodirten. Von 44 Röhren hatten wir auf diese Weise 4 Röhren verloren.

Der β Bibromcampher ist in kochendem Wasser nur wenig löslich, auch in kaltem Alkohol, sowie in Essigäther und Petroleumäther löst er sich zum Unterschiede von α Bibromcampher nur schwer.

In Äther und in kochendem Alkohol ist er leichter löslich, aus einer Lösung von letzterem scheidet er sich bereits nach geringer Abkühlung in Form von derben, tafelförmigen Krystallen aus, welche nach den Untersuchungen des Herrn Prof. v. Zepharovich folgende krystallographische Verhältnisse zeigen:

Krystallsystem rhombisch:

$$a : b : c = 0{\cdot}9501 : 1 : 1{\cdot}05206.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P,\ P\breve{\infty},\ \infty P\breve{\infty}.$$

Letztere Flächen bestimmen die Tafelform. Die krystallographische Ähnlichkeit der beiden isomeren Bibromcampher ergibt sich aus Folgendem:

	$qq' = P\breve{\infty}$	$qb = P\breve{\infty} : \infty P\breve{\infty}$	$pp = \infty P$	$pb = \infty P : \infty P\breve{\infty}$
α Bibromcampher	54°26′	62°47′	76°47·5′	51°36′
β Bibromcampher	55 0	62 30	87 4	46 28.

Die Krystalle zeigen im Capillarröhrchen erhitzt den Schmelzpunkt von 115° C. und sublimiren nur schwer. Mit Wasser gekocht, schmilzt die Verbindung nicht, mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig; beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 20 Stunden auf 130° C. tritt keine Veränderung ein.

Phosphorpentachlorid wirkt selbst beim Erhitzen auf β Bibromcampher nicht ein.

Während aus α Bibromcampher durch Behandeln mit Natrium und Kohlensäure ziemlich glatt Campherkohlensäure $C_{20}H_{32}O_6$ erhalten werden konnte, liefert der β Bibromcampher auf gleiche Weise nur harzige Produkte.

Einwirkung von alkoholischem Kali. Löst man β Bibromcampher in absolutem Alkohol auf und setzt etwa das gleiche Gewicht von festem Ätzkali zu, so tritt nur geringe Erwärmung ein; erhitzt man dann am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine reichliche Menge von Bromkalium aus. Nach elwa 3stündigem Kochen zeigt eine heraus-

genommene Probe mit Wasser verdünnt keine Trübung, und beim Kochen der verdünnten Lösung konnte kein Camphergeruch wahrgenommen werden. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eingedampft und nachher mit Wasser behandelt, wobei vollständige Lösung eintrat. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein schwach bräunlich gefärbtes, auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Öl erhalten, welches durch 2maliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen wurde. Der nach dem Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wurde destillirt, wobei ohne Bromwasserstoffentwicklung eine zwischen 160– 230° C. siedende Flüssigkeit von terpentinölartigem Geruche überging. Dieselbe ist offenbar ein Gemenge und wurde daher einstweilen nicht näher untersucht.

Demnach liefert der β Bibromcampher zum Unterschiede von α Bibromcampher mit alkoholischem Kali behandelt, keinen Campher.

Einwirkung von Natriumamalgam. Wenn die vorhergehende Reaction bereits einen Unterschied in dem chemischen Verhalten des α und β Bibromcamphers erkennen liess, so ist das Produkt der Einwirkung von Natriumamalgam auf β Bibromcampher für diesen letzteren besonders charakteristisch.

Bei einem Vorversuche hatte sich herausgestellt, dass der Bibromcampher mit einem Überschusse von Natriumamalgam behandelt, neben ganz geringen Mengen Campher ein in Alkalien lösliches, bromfreies hochsiedendes Öl in reichlicher Menge liefert. Der constante Siedepunkt desselben liess schliessen dass diese Reaction ein einheitliches Produkt gibt und wir haben dieselbe desshalb in grösserem Massstabe (mit 45 Grm. β Bibromcampher) ausgeführt.

Je 15 Grm. β Bibromcampher wurden mit verdünntem Alkohol (gleiche Theile Alkohol und Wasser) und etwas Äther übergossen, dann 120 Grm. 2%tiges Natriumamalgam zugesetzt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange gekocht, bis das Amalgam zersetzt war; dann nach weiterem Zusatze von 120 Grm. Amalgam noch durch 6 Stunden erwärmt. Die so behandelte Lösung gab beim Versetzen mit Wasser eine sehr geringe Trübung; beim Kochen der verdünnten Lösung im Proberöhrchen zeigte sich im oberen Theile desselben ein geringer Anflug von

sublimirtem Campher. Die alkoholische Flüssigkeit, auf dem Wasserbade eingedampft, hinterliess eine weisse krystallinische Salzmasse ohne Camphergeruch. Der Rückstand lieferte mit Wasser behandelt eine klare Lösung, welche mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ein leichtes, farbloses Öl ausschied, welches letztere durch Schütteln mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherischen Lösungen von allen drei Operationen wurden durch Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und hierauf der Äther auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei ein gelblich gefärbtes, dickes Öl hinterblieb. Bei der Destillation desselben gingen, nachdem der Äther vollständig entfernt war, bis 250° C. nur wenige Tropfen und die Hauptmasse aber zwischen 258—260° C. über. Von 260—265° C. konnte nur eine geringe Fraction erhalten werden, und schliesslich hinterblieb eine kleine Menge eines zähen Rückstandes.

Das bei 258—260° C. (uncorr.) siedende Reactionsprodukt bildet ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl von terpentinölartigem Geruche und brennendem Geschmacke, welches mit Alkalien und auch mit Ätzbaryt salzartige Verbindungen eingeht.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

I. 0·2640 Grm. lieferten 0·6897 Grm. CO_2 und 0·2277 Grm. H_2O.

II. 0·1920 Grm. gaben 0·5007 Grm. CO_2 und 0·1647 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$
	I	II	
C	71·25	71·12	71·42
H	9 58	9·53	9·52

Aus diesem Ergebnisse ist zu schliessen, dass dieser neuen Verbindung die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ zukommt und demnach Natriumamalgam auf β Bibromcampher in alkoholischer Lösung in der Weise einwirkt, dass ausser dem nascirenden Wasserstoffe noch das dabei gebildete Ätznatron zur Wirkung gelangt.

Während nun im α Bibromcampher durch nascirenden Wasserstoff sowohl, als auch durch alkoholisches Kali beide Bromatome durch Wasserstoff ersetzt werden, wird bei dem

β Bibromcampher ein Bromatom gegen Wasserstoff, das andere jedoch gegen eine Hydroxylgruppe ausgewechselt.

Es ist wahrscheinlich, dass das bromfreie Öl, welches aus β Bibromcampher mit alkoholischem Ätzkali entsteht, denselben Körper in weniger reinem Zustande enthält.

Diese Substanz, welche in sehr glatter Weise aus einem Derivate des Camphers entsteht, ist mit keiner der bisher nur in kleinen Mengen erhaltenen und als Oxycampher beschriebenen Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ identisch. Wir sind damit beschäftigt, diesen interessanten Körper näher zu untersuchen.

In der Absicht, den β Bibromcampher ebenso wie den α Bibromcampher in gewöhnlichen Campher überzuführen und dadurch als ein directes Campherderivat zu charakterisiren, haben wir weiterhin folgenden Versuch ausgeführt. Eine ätherische Lösung von β Bibromcampher wurde mit einem grossen Überschusse von zweipercentigem Natriumamalgam (etwa die hundertfache Gewichtsmenge) zusammengebracht und unter Abkühlung mit Salzsäure gesättigter Äther tropfenweise zugesetzt, um die Entstehung von Ätznatron zu vermeiden. Nachdem das Natriumalmalgam aufgebraucht war, wurde die salzsaure ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser von dem gebildeten Chlornatrium und der Salzsäure befreit und die getrocknete, filtrirte, ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Der Rückstand war farblos, durchscheinend, undeutlich krystallinisch und besass einen starken Geruch nach Campher. Beim Erhitzen sublimirte derselbe bis auf eine sehr geringe Menge farbloser Krystalle, die mit einem Öle durchzogen waren. Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt von 170—172° C. und sonst alle übrigen Eigenschaften des Camphers.

Somit lässt sich auch der β Bibromcampher durch Wasserstoff ziemlich glatt wieder in Campher überführen.

Einwirkung von Salpetersäure. Wird β Bibromcampher mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in einer Proberöhre zusammengebracht, so tritt erst beim Kochen Lösung ein; beim Verdünnen mit Wasser wird unveränderter β Bibromcampher als schneeweisses, krystallinisches Pulver ausgefällt. Rauchende Salpetersäure bewirkt bereits in der Kälte Lösung; eine weitere Einwirkung erfolgt jedoch erst bei andauerndem Erhitzen. Führt

man die Operation in der Weise aus, dass mit rauchender Salpetersäure längere Zeit destillirt wird, so findet sich im Destillate Brom und Bromwasserstoff, während der Rückstand besonders nach dem Abkühlen zwei Schichten bildet, von welchen die untere röthlich gefärbt ist und nach längerem Stehen mit Wasser nahezu fest wird. Beim Umkrystallisiren dieser letzteren Substanz aus Alkohol erhält man büschelförmig gruppirte farblose Nadeln, die bei 124—126° C. (uncorr.) schmelzen.

Aus der saueren, wässerigen Schichte des Destillationsrückstandes konnte nach Entfernung der Salpetersäure eine andere krystallisirte Substanz in geringer Menge erhalten werden, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt über 200° C. schmilzt und stark bromhältig ist.

Das bei 124—126° C. schmelzende Hauptprodukt ist ein bromhältiges Nitroderivat des Camphers und ergab Folgendes bei der Analyse:

I. 0·2725 Grm. Substanz lieferten 0·3404 Grm. CO_2 und 0·0984 Grm. H_2O.

II. 0·3103 Grm. Substanz gaben 0·3241 Grm. AgBr.

III. 0·6644 Grm. Substanz gaben 25·4 CC. Stickstoff bei 739·0 Mm. Barometerstand und 19° C.

	I	II	III	$C_{10}H_{13}Br_2NO_3$
C....	34·06	—	—	33·80%
H....	4·01	—	—	3·67
Br...	—	44·45	—	45·07
N ...	—	—	4·25	3·94

Dieser Körper muss also als Bibrommononitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$ bezeichnet werden.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf β Bibromcampher verläuft somit analog derjenigen auf Monobromcampher, welcher dabei Monobrommononitrocampher $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$ neben Camphersäure liefert.

Aus den angeführten Reactionen geht unzweifelhaft hervor, dass die beiden beschriebenen Bibromcampher eine verschiedene Constitution besitzen und dürfte dieselbe bei dem Umstande, dass beide Verbindungen sich leicht in Campher überführen

lassen, nur in der verschiedenen Stellung der Bromatome zu suchen sein.

Offenbar hat Swarts den β Bibromcampher, R. Schiff sowie Armstrong und Matthews dagegen den α Bibromcampher, wenn auch nicht in reinem Zustande erhalten. Montgolfier gibt keinen Schmelzpunkt für Bibromcampher an, und dürfte beide Isomere unter Händen gehabt haben; da die angeführten Reactionen dem α Bibromcampher entsprechen, während nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. v. Zepharovich die Angaben Montgolfier's über das krystallographische Verhalten, mit dem des β Bibromcamphers übereinstimmen.

Der leichten Übersicht wegen stellen wir zum Schlusse die Reactionen der beiden isomerem Bibromcampher in einer Tabelle zusammen.

	α Bibromcampher	β Bibromcampher
Schmelzpunkt	61° C.	115° C.
Löslichkeitsverhältnisse.	In Alkohol, Äther, Essigäther und Petroleumäther sehr leicht löslich.	In Alkohol, Äther, Essigäther und Petroleumäther schwer löslich.
Alkoholisches Kali.	Monobromcampher schliesslich Campher.	Terpentinölartig riechendes Öl, das zwischen 160—230° C. destillirt.
Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam mit verdünntem Alkohol.	Monobromcampher schliesslich Campher.	Oxycampher, $C_{10}H_{16}O_2$, siedet bei 258 bis 260° C.
Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam und durch Salzsäure gesättigtem Äther in ätherischer Lösung.	Campher	Campher.

	α Bibromcampher	β Bibromcampher
Natrium und Kohlensäure.	Campherkohlensäure $C_{20}H_{32}O_6$; schmilzt bei 123—124° C.	Harzige Massen.
Phosphorpentachlorid.	keine Einwirkung.	keine Einwirkung.
Rauchende Salpetersäure.	Stickstoff- und bromhaltiges Öl.	Bibrommononitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2NO_3$; Schmelzpunkt 126°C. (uncorr.)

Über die Anwendung von Elektromagneten zur mechanischen Scheidung von Mineralien.

Von **L. Pebal.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

In der Februarausgabe der „Monatshefte für Chemie", 1882, S. 139. beschreibt Hr. Doelter Versuche „über die Einwirkung des Elektromagnetes auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben" und leitet seine Abhandlung mit der Bemerkung ein, der Elektromagnet werde seit einiger Zeit in der Technik zur Scheidung der eisenhaltigen Erze von den eisenfreien angewendet; Fouqué (Santorin, Paris 1879) sei es aber gewesen, welcher zuerst die Idee gefasst habe, auch in der Mineralogie eine solche Trennung zur Isolirung der Gesteinsgemengtheile zu versuchen und ihm sei es auch gelungen, auf diese Art aus den Santoringesteinen den Feldspath zu isoliren.

Ein solches Verfahren hat schon vor 10 Jahren mein damaliger Assistent Herr Gustav Untchj auf meinen Rath zur Abscheidung von Magneteisen aus Basalten angewendet und in seiner Doctordissertation (abgedruckt in den Mittheilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 1872, S. 53) beschrieben. Ich selbst erwähne dieses Verfahrens jedes Jahr in meinen Vorlesungen als eines Mittels zur mechanischen Scheidung.

Der Gedanke, zu solchen Zwecken anstatt wie bisher permanente Magnete einen Elektromagnet zu benützen, schien mir so naheliegend, ja selbstverständlich, dass ich mich nicht veranlasst fand, denselben mit meinem Namen in Verbindung bringen zu lassen oder gar in einem Fachjournal besonders zu veröffentlichen. Auch bei dieser Gelegenheit komme ich nur aus dem Grunde darauf zurück, weil mir das von uns eingeschlagene Verfahren ungleich vortheilhafter scheint, als dasjenige, welches Herr Doelter empfiehlt.

Doelter rührt mit dem Elektromagnet in dem trockenen Gesteinspulver herum. Dabei werden durch die magnetischen Partikeln beträchtliche Mengen diamagnetischer fixirt, und davon um so mehr, je feiner das Pulver ist. Aber gerade in der Feinheit des Pulvers liegt eine Bürgschaft dafür, dass bei dem Zerreiben des Gesteines die Gemengtheile möglichst vollständig getrennt worden sind. Es ist nun einleuchtend, dass der genannte Uebelstand, wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch sehr verringert wird, wenn man den Theilchen dadurch, dass man sie in einer indifferenten Flüssigkeit suspendirt, eine freiere Bewegung ermöglicht.

Ich lasse hier die betreffende Stelle aus Untchj's Dissertation folgen: „Da mir das Ausziehen mit einem gewöhnlichen Magnetstabe nicht gelang, so wandte ich einen Elektromagnet an. Das fein gepulverte Mineral wurde in Wasser suspendirt und der Elektromagnet darin herumgeschwenkt. Um die mechanisch anhängenden fremdartigen Theilchen zu entfernen, wurde derselbe hierauf in ein Gefäss mit Wasser eingetaucht und endlich in ein zweites Gefäss mit Wasser gebracht, worauf der elektrische Strom unterbrochen wurde. Nachdem die anhängenden Magneteisentheilchen sich vom Eisenstab losgelöst und abgesetzt hatten, wurde dieselbe Operation wiederholt, um eine Beimengung von nicht magnetischen Theilchen nach Möglichkeit zu vermeiden."

Was die Versuche Doelters „die Anziehungskraft auf verschiedene Mineralien etwas genauer zu bestimmen" anbelangt, so sei daran erinnert, dass, abgesehen von späteren Untersuchungen von E. Becquerel und von G. Wiedemann, Plücker (Pogg. Ann. 74, S. 311) schon im Jahre 1848 Messungen der relativen Intensitäten des Magnetismus und Diamagnetismus von vielen flüssigen und festen Körpern, darunter auch zahlreichen Mineralien, nach einer sehr einfachen und für den vorliegenden Zweck geeigneten, jedenfalls bei Weitem besseren Methode publicirt hat als diejenige ist, welche Doelter benützte.

Über Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser.

Von **Josef Boehm.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1882.)

Schon vor Jahren fiel es mir auf, dass Weidenzweige, welche in Verbindung mit Kautschuk unter Wasser cultivirt wurden, nach einiger Zeit zu Grunde gingen. Bei eingehender Untersuchung zeigte sich, dass dies durch Schwefelwasserstoff verursacht ist.

Im Jahre 1879 publicirte Miguel (Bull. chim. 2. Sem. t. 32) die Beobachtung einer reichlichen Schwefelwasserstoffbildung aus vulcanisirtem Kautschuk, dessen Schwefel, ähnlich dem der anderen organischen Substanzen, z. B. des Albumens, durch eine Bakterie in Form des genannten Gases abgeschieden werden soll. Bei meinen Versuchen erfolgte Schwefelwasserstoffentwicklung auch, wenn die Zweige mit Schwefelblumen bestreut wurden, und das Gleiche war der Fall, wenn statt frischer, gebrühte Stecklinge oder Leinwand verwendet wurden. Diese und andere Erscheinungen legten die alsbald auch bestätigte Vermuthung nahe, dass zur Schwefelwasserstoffbildung aus Wasser und Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur die Anwesenheit einer organischen Substanz nicht nothwendig ist. Die Gasbildung stellt sich jedoch nur unter bestimmten Umständen ein, welche bestehen in dem Ausschlusse von Luft, in der Qualität des Wassers und in der Vorbehandlung des Schwefels.

Werden Schwefelblumen in gewöhnlichem Wasser geknetet, die aufschwimmenden entfernt und die untergesunkenen in einem offenen Gefässe nur von wenig Wasser bedeckt, so bildet sich Schwefelsäure. Werden die Blumen jedoch unter Quellwasser bei Luftabschluss aufbewahrt, so entsteht nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff. Schwefelblumen, welche bei Luftabschluss in täglich gewechseltem Brunnenwasser während

vier Wochen oder länger digerirt wurden, erzeugen sofort Schwefelwasserstoff und nach einigen Tagen entsteht in dem betreffenden Wasser, wenn dessen Menge das Volumen der Blumen nicht sehr bedeutend übersteigt, mit kalischer Bleilösung ein schwarzer Niederschlag und mit Chlorbaryum eine mässige Trübung.[1] In geschlossenen Röhren wird besonders bei Versuchen mit zur Schwefelwasserstoffbildung nicht sehr geeigneten Blumen die Bildung des Gases schon durch eine geringe Menge von Luft dauernd gehindert. Dasselbe geschieht durch jede Säure, nur in mit Kohlensäure gesättigtem Quellwasser bildet sich nach längerer Zeit eine geringe Spur.

Ebenso wie durch Luft respective Schwefel- und andere Säuren wird die Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Quellwasser bei gewöhnlicher Temperatur verhindert durch Carbolsäure; durch Schwefelkohlenstoff vollständig nur dann, wenn die Blumen mit einigen Tropfen dieser Flüssigkeit gut gemengt wurden. Die so behandelten Blumen erhalten nach Entfernung der Beimengung, ebenso wie gekochte und solche, welche während einigen Tagen eingefroren waren, die Fähigkeit der sofortigen Schwefelwasserstoffbildung erst wieder nach längerer Digestion in täglich gewechseltem Quellwasser.

In destillirtem Wasser entsteht kein Schwefelwasserstoff und zur Bildung dieses Gases sehr geeignete Blumen verlieren die Fähigkeit der sofortigen Erzeugung desselben selbst in Quellwasser, wenn sie in reinem Wasser gewaschen und längere Zeit aufbewahrt wurden. In mit etwas Kreide versetztem destillirten Wasser bildet sich viel weniger Schwefelwasserstoff, als unter sonst gleichen Verhältnissen in Quellwasser und viel Kreide hemmt die Bildung dieses Gases auch unter sonst günstigen Umständen. In noch höherem Grade gilt dies für Gyps und besonders für eine grössere Menge luftfrei gekochten Kohlenpulvers. In letzterem Falle wird die meist schwach alkalische Flüssigkeit mit Chlorbaryum stark getrübt.

[1] Bei der Schwefelwasserstoffbildung in geschlossenen Gefässen, welche nebst Wasser mit Flocken schwefelhältiger Beggiatoa-Fäden beschickt wurden, sind diese dem Gesagten zufolge selbstverständlich ganz unbetheiligt. Vgl. Journ. f. pract. Chem. Bd. 91, 1864 und Cohn, Biologie, 3. Heft, S. 176, 1875.

Schwefelwasserstoff bildet sich auch beim Kochen von Schwefel in Wasser.[1] Brunnenwasser wird hierbei blaugrün und bei destillirtem geschieht dies nach Zusatz von Kreide. Nach allmäliger Zersetzung des Carbonates, wobei unterschwefeligsaures Salz entsteht, sowie beim Abkühlen, wird die Flüssigkeit gelblich, respective farblos. Beim Kochen von Schwefel in Wasser in einem Kolben mit aufgesetzter Röhre beschlagen sich die Wände der letzteren alsbald mit krystallinischem Schwefel, während aus dem offenen Ende Schwefelwasserstoff entweicht. Die Zerlegung des letzteren unter krystallinischer Abscheidung des Schwefels erfolgt bekanntlich nur durch schwefelige Säure: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$, nach welcher Gleichung wohl zweifellos auch das Gas gebildet wird. In angesäuertem Wasser bildet sich kein Schwefelwasserstoff und die Röhre bleibt, so wie beim Kochen einer Schwefelleber, rein. Auch in geschlossenen lufthältigen Röhren findet sich selbst nach anhaltendem Kochen nicht schwimmender Blumen kein Schwefelwasserstoff. Enthalten dieselben aber nebst Schwefel auch Kreide, so erscheint das Gas nach dem Verbrauche des Sauerstoffes zur Bildung von Kalksulfat.

Durch Carbolsäure wird die Schwefelwasserstoffbildung in kochendem Wasser nicht gehindert und bei einer Temperatur von 150° und darüber erfolgt dieselbe, jedoch relativ spärlich, auch in lufthältigen Röhren und in saurer Flüssigkeit.

Sowohl bei gewöhnlicher als bei höherer Temperatur ist die Bildung von Schwefelwasserstoff nicht nur aus Schwefel und Wasser, sondern auch aus Schwefellebern eine beschränkte. Durch eine gewisse Menge dieses Gases wird also die weitere Entwicklung desselben gehindert. Werden zur Schwefelwasserstoffbildung sehr geeignete Blumen längere Zeit in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Quellwasser aufbewahrt, so haben sie die Fähigkeit der sofortigen Bildung des in Rede stehenden Gases bei gewöhnlicher Temperatur verloren.

---

[1] Es wurde dies bereits von Girard (Compt. rend. l. 56, 1863) und von Geitner (Ann. der Chemie, Bd. 129, 1864) behauptet, von Gélis (Compt. rend. 1863) und Cossa (Berichte d. deutsch. ch. Ges. I, 1868) jedoch in Abrede gestellt.

Die niederen Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden liefern Schwefelwasserstoff nur bei der Kochhitze. Bei Pyrit, Bleiglanz und Zinkblende geschieht dies dann, wenn dieselben als feines Pulver längere Zeit auf 150 bis 200° erhitzt werden. Die Flüssigkeit reagirt dann alkalisch und wird durch Chlorbaryum stark getrübt. Von vier luftfrei gekochten Röhren mit Bleiglanz enthielten zwei nach zehntägigem Erhitzen Schwefelwasserstoff und ein rothes Pulver (Mennige?).

Schwefelwasserstoff entsteht bekanntlich beim Einleiten von Wasserstoff in kochenden Schwefel. Es geschieht dies aber auch, wenn schwimmende Blumen in destillirtem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre gekocht werden. Beim Öffnen der Röhren unter Quecksilber erfolgt eine auffällige Contraction des noch unveränderten Gases, was bei Versuchen mit Schwefelblumen unter gewöhnlichem Wasser nicht geschieht. In diesem Falle wird nämlich die zur Limitirung des Processes nothwendige Gasmenge durch Zerlegung des Wassers erzeugt. Die Contraction ist eine Folge der Absorption des auf Kosten des Wasserstoffes gebildeten Gases.

Vorläufige Mittheilung über Glutaminsäure und Pyrrol.

Von **Ludwig Haitinger.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1882.)

Erhitzt man Glutaminsäure (Amidoglutarsäure $C_5H_9NO_4$) einige Zeit auf 180°—190°, so entweicht genau ein Molekül Wasser und es hinterbleibt eine schwach gelblich gefärbte Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in grossen, gut ausgebildeten Prismen erhalten werden kann. Dieser Körper ist wie aus der Analyse des Silber und Ammoniumsalzes hervorgeht, eine einbasische Säure und entspricht der Formel $C_5H_7NO_3$ ich will ihn vorläufig Pyroglutaminsäure benennen.

Es ist wahrscheinlich, dass bei der Entstehung der neuen Säure aus Glutaminsäure die Elemente des Wassers theils aus einer Carboxylgruppe, theils aus der Amidogruppe entnommen werden, ähnlich wie dies beim Carbostyril der Fall ist. Nimmt man für die Glutaminsäure eine unsymmetrische Structur an (was in Hinblick auf die optische Activität derselben nicht allzu gewagt erscheinen dürfte), so ist es möglich, dass die aus ihr entstehende Pyrosäure eine Atomgruppirung besitzt, welche der der Pyrrolderivate ähnliche ist. In der That erhält man bei stärkerem Erhitzen von Glutaminsäure oder einem ihrer Salze Pyrrol, welches sich leicht durch die charakteristische Rothfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes zu erkennen gibt. Die Reaction entspricht der Gleichung:

$$C_5H_9NO_4 = C_5H_5N + 2H_2O + CO_2$$

Durch trockene Destillation von pyroglutaminsaurem Calcium konnte neben anderen höher siedenden Producten eine genügende Menge Pyrrol abgeschieden werden, um letzteres an

Siedepunkt, Verharzung mit Schwefelsäure und Bildung von unlöslichen Metalldoppelverbindungen genügend als solches zu charakterisiren.

Vorstehende Mittheilung dieser bisher noch unvollständigen Untersuchungen hat lediglich den Zweck, mir die Bearbeitung dieses Themas auf einige Zeit zu sichern und hoffe ich bald in der Lage zu sein, weitere Resultate mittheilen zu können.

Wien, den 9. Februar 1882.

Über die Formen des Bibromkampher $C_{10}H_{14}Br_2O$.

Von **V. Ritter v. Zepharovich,**
correspondirendem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

In meiner früheren Mittheilung [1] über die Krystalle dieser Verbindung, bemerkte ich, dass von derselben zwei physikalisch-isomere Modificationen zu bestehen scheinen, die eine mit dem Schmelzpunkte bei 60—61° C., welche von Kachler u. Spitzer dargestellt und von mir untersucht wurde und eine zweite, deren Krystalle nach Montgolfier mit den vorigen verglichen, eine differente, wenn auch ähnliche Form besitzen; der Schmelzpunkt der letzteren wurde nicht bestimmt, es lag aber von Swarts eine Angabe mit 114·5° C. vor, welche stark von der obigen abweicht. In neuerer Zeit fand Schiff [2] den Schmelzpunkt des Bibromkampher bei 57° und bezeichnete die Ziffer bei Swarts als Druckfehler; Armstrong und Matthews gaben gleichfalls 57° als Schmelzpunkt an. [3]

Unlängst haben Kachler und Spitzer bei der Darstellung des Bibromkampher unter den gleichen Umständen wie früher, durch Behandlung des Monobromkampher mit Brom, Kryställchen von der obigen Zusammensetzung erhalten, die schwer in Alkohol löslich sind und deren Schmelzpunkt zwischen 114 und 115° C. liegt.

Aus derselben Mutterlauge hatte sich auch, jedoch in geringerer Menge, Bibromkampher vom Schmelzpunkte 60—61°, der in Alkohol leichter löslich ist, abgeschieden. Die Krystalle des schwerer schmelzbaren und löslichen Bibromkampher (β) besitzen, wie aus meiner Untersuchung hervorgeht, im Vergleiche

---

[1] Diese Sitzb. 1881, I. Abth. LXXXIII. Bd. S. 537.
[2] Gaz. de chim. XI, 178.
[3] Berl. Ber. 1878, 150.

mit jenen der leichter schmelzbaren gleichen Verbindung (α) eine differente, aber in einer Zone ähnliche Form und dürften die ersteren wohl mit jenen übereinstimmen, welche von Montgolfier gemessen wurden. [1]

In chemischer Beziehung verhalten sich die beiden Bibromkampher wesentlich verschieden gegen gewisse Reagentien; die beiden Modificationen sind daher nicht physikalisch-isomer, wie zuerst nach der Verwandtschaft ihrer Formen vermuthet wurde. Über die Darstellung derselben entnehme ich den Angaben von Kachler und Spitzer das Folgende:[2]

„Bei der Einwirkung von Brom auf Monobromkampher $C_{10}H_{15}BrO$ entstehen zwei isomere Bibromkampher $C_{10}H_{14}Br_2O$. Wendet man die der Gleichung $C_{10}H_{15}BrO + 2Br = C_{10}H_{14}Br_2O + HBr$ entsprechende Menge Brom an und erhitzt in zugeschmolzenen Röhren auf 120—125° C., so entsteht bei 61° C. schmelzender α Bibromkampher. Lässt man dagegen einen Überschuss von Brom, etwa die doppelte Menge einwirken, so bildet sich β Bibromkampher, der bei 115° C. schmilzt. Der α Bibromkampher kann auch zum Theil durch andauerndes Erhitzen mit einem Überschusse von Brom in geschlossenen Gefässen auf 120° C. in den β Bibromkampher übergeführt werden."

Die physikalischen Merkmale der beiden isomeren Bibromkampher sind die folgenden:

	Schmelzpunkt	Form	
(α)	60— 61° C.	rhombisch,	$a:b:c = 0{\cdot}7925:1:0{\cdot}5143$
(β)	114—115° C.	„	„ $0{\cdot}9501:1:0{\cdot}5206$

[1] Die aus Montgolfier's (M) und meinen (Z) Messungen folgenden Elemente des β-Bibromkampher sind:

$a:b:c = 0{\cdot}9668:1:0{\cdot}5343$ (M)
$0{\cdot}9501:1:0{\cdot}5206$ (Z)

In den krystallograph. Daten in Montgolfier's Abhandlung (Bull. soc. chim. T. 23, 1875. p. 253; Ann. chim. et phys. [5] T. 14, 1878 p. 114) finden sich, wie bereits von mir (a. a. o.) und von Arzruni (Kryst. Zeitschr. 5. Bd., S. 638) erwähnt wurde, viele Unrichtigkeiten. Von wem die Messungen stammen, ist eigentlich fraglich, denn nach dem Bull. wurden sie von Dieulafait in Marseille, nach den Ann. von Montgolfier selbst ausgeführt; meine frühere Anfrage bei Ersterem wegen mancher Widersprüche blieb unbeantwortet.

[2] Akad. Anzeiger, 16. März 1882.

Beide Modificationen krystallisiren aus alkoholiger Lösung in wesentlich gleichen Combinationen, [1]

$$(010) \,.\, (011) \,.\, (110),$$
$$\infty P\bar{\infty} \quad P\bar{\infty} \quad \infty P$$

welche bei Mod. (β) durch das herrschende Brachypinakoid als rectanguläre Täfelchen mit zugeschärften Rändern erscheinen; sie sind meist nach der Brachyaxe gestreckt und erreichen höchstens 2 Mm. Breite bei 1 Mm. Höhe. Mit äusserst geringer Ausdehnung und selten wurden (101) = $P\bar{\infty}$, (210) = $\infty P\bar{2}$ und (111) = P beobachtet. Die (010)-Flächen gaben gewöhnlich mehrere Reflexe und wurden daher die Kanten mit (011) und (110) nicht zur Berechnung der Elemente benützt; die letzteren Flächen sind zur Messung geeigneter und erwiesen sich jene von (110) im Allgemeinen als die vorzüglicheren. Von Montgolfier wurden nebst (010), (011), (110), (210) noch (100) = $\infty P\bar{\infty}$ (021) = $2P\bar{\infty}$ und b^1 (?), sowie eine undeutliche Spaltbarkeit nach (001) angegeben.

Die folgenden Normalenwinkel beziehen sich auf den β-Bibromkampher.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z	Grenzwerthe
011 : 010	62°30	62 32	23	61°48—63°16
$0\bar{1}1$	—	55 0	16	54·50—55·20
101 : 010	90 0	90 1	1	— —
$\bar{1}01$	57 26	—	—	— —
$01\bar{1}$	38 56	38 32	1	— —
110 : 010	46 28	46 25	35	45·39—47·13
$1\bar{1}0$	—	87 4	17	86 46—87 21
011	71 27½	71 22	4	71 14—71 33
101	69 36¾	69 37	2	69 33—69 42
210 : $2\bar{1}0$	50 49	51 1	2	50 58—51 4
$\bar{1}10$	18 7½	17 55	6	17 39—18 10
101	64 16½	64 19	1	— —
111 : 010	65 27¾	—	—	— —
011	25 55¼	25 32	1	— —
101	24 32¼	24 19	1	— —

[1] Diese Sitzungsber. a. a. o. Taf. I, Fig. 2,

Die papierdünnen Täfelchen löschen auf (010) das pol. Licht parallel den Kanten mit (110) und (011) aus und lassen im Öl undeutliche Anzeichen einer Ebene der optischen Axen parallel (001) erkennen.

Zur Vergleichung der wichtigsten Winkel der beiden Modificationen diene die nachstehende Tabelle, in welcher bei Modif. (β) die Daten Montgolfier's in Klammern beigesetzt sind.

Modif.	Schmelzp.	(011 : 011)	(101 : 101)	(110 : 110)	(111 : 010)
(β)	114—115° C.	55°0 (56°14)	57°26	87°4′ (88° 2)	65°27¾
(α)	60— 61° C.	54°26[1]	65·58	76 47½	66°40

Vom α-Bibromkampher erhielt ich in jüngster Zeit von den Herren Dr. Kachler und Dr. Spitzer vorzügliche Krystalle, an welchen sich einige neue Beobachtungen anstellen liessen. Die aus einer Lösung in Petroleumäther gewonnenen Kryställchen unterscheiden sich von den aus alkoholiger Lösung gebildeten (s. d. frühere Mittheilung) durch das Auftreten der Pyramide (111) in hemiedrischer Entwicklung bei etwas differentem Habitus der Combinationen, bedingt durch die gewöhnlich gleichmässige Ausbildung von *r* (101) und *q* (011) und das Vorwalten von *p* (110) über *b* (010). Für (111) ergibt sich aus den Elementen Seite 2.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z	Grenzwerthe
111 : 010	66°40	66·37½	2	66°36′ —39′
110	50 22½	50 19¾	4	50 17 —23
011	29 59½	30 1½	3	29 59½ —30°5′
101	23 20	23 20½	2	23 20 —21
$\bar{1}\bar{1}1$	79 15	79 22	1	— —

[1] Diese Sitzungsber. a. a. O. S. 538, Z. 10 u. setze 54°26, statt 55°26.

An grossen Krystallen gleichfalls aus einer Lösung in Petroleumäther erhalten, konnten die optischen Verhältnisse genauer bestimmt werden, als dies früher möglich war.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu (001), die erste (—) Bissectrix parallel zur Brachyaxe, $\rho > v$.

Es wurden mehrere Platten annähernd senkrecht auf die erste (parallel 100) und auf die zweite Bissectrix (parallel 010) hergestellt, was bei den häufigen Hohlräumen in den Krystallen mit einiger Schwierigkeit verbunden war; zu den folgenden Versuchen konnten zwei Platten nach (100) und eine nach (010), an denen Flächen von (110) erhalten blieben, benützt werden; die Auslöschungsrichtungen auf denselben waren parallel und normal zu den Kanten mit (110).

Der Winkel der optischen Axen in Luft [1] ist im Mittel aus je zehn Beobachtungen:

$$2E \begin{cases} \text{roth} = 91°25, \text{ (Li)} \\ \text{gelb} = 90\ 38 \text{ (Na)}. \end{cases}$$

Messungen im Mohnöl ergaben ebenfalls im Mittel aus je zehn Ablesungen:

		1. Platte	2. Platte	Mittel
$2H_a$	roth	$= 57°55'$	$- 58°11'$	$- 58°3'$
	gelb	$= 56\ 47$	$- 57\ 27$	$- 57\ 7$
	blau [2]	$=$ —	$- 55\ 14$	—
$2H_o$	gelb	$= 127°37.$		

Die letztere Bestimmung ist eine approximative, da durch die unvollkommene Platte nach (010) die beiden Axen nur undeutlich sichtbar waren; die Grenzwerthe der Ablesungen sind 125—130°. — Die Angaben für $2H_a$ sind entsprechend der besseren Beschaffenheit der beiden Platten nach (100) in genügender Übereinstimmung. Der Fehler der beiden Flächen der 1. Platte war 0°41′; an derselben wurde auch die Distanz der beiden Axen von der Plattennormale bestimmt und wurde zu diesem Ende — da eine Reflexion der Mikrometertheilung von der Glasfläche im Öl nicht erfolgt — die Krystallplatte auf eine Spiegellamelle, deren Belegung an der betreffenden Stelle ent-

[1] In der früheren Mittheilung ist 2E unrichtig angegeben.

[2] Kupferoxydammon.

ernt wurde, geklebt. Die Abweichung betrug $\pm 0°20'$. Die Grenzwerthe der einzelnen Ablesungen fallen innerhalb eines Grades.

Aus den obigen Daten folgt der innere Winkel der optischen Axen für Gelb

$$2V_a = 56° 5'$$

sowie der mittlere Hauptbrechungs-Exponent für Gelb

$$\beta = 1 \cdot 512.$$

Über Sulfosäuren des Azobenzols.

Von Professor **J. V. Janovsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

In der ersten Arbeit über Azobenzolmonosulfosäure und die Disulfosäuren[1] habe ich die Darstellung der Säuren mitgetheilt, sowie auch die wesentlichsten Eigenschaften derselben und ihrer Salze. Es war nun vor Allem nöthig, die Constitution, beziehungsweise die Stellungsfrage der Säuren festzusetzen. Da die Structur der Gries'schen Säure nicht festgestellt ist, und man nicht mit Sicherheit weiss, ob die Sulfogruppe in der Para- oder Orthostellung sich befindet, so baute ich zuerst die Azobenzolmonosulfosäure völlig ab. Dieselbe wurde nach der Roussin'schen Methode am Wasserbade behandelt und nachher das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Bei Zusatz von Zinn zu der Lösung der Azobenzolsulfosäure in rauchender Salzsäure tritt bald eine Entfärbung ein; der völlige Abbau dauert circa eine Stunde, die Flüssigkeit ist dann hellgelb gefärbt.

Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wurde am Wasserbade abgeraucht und mehrmals mit Wasserzusatz eingedampft, um alle überschüssige Salzsäure zu verjagen. Wird nun die trockene Masse aus Wasser heiss umkrystallisirt, so erhält man nach dem Erkalten die charakteristischen Tafeln der Sulfanilsäure (Amidobenzolsulfosäure — para) $C_6H_4NH_2.SO_3H$ — 1, 4). Dass die Säure Sulfanilsäure ist, wurde nicht nur durch die Analyse, sondern auch durch die Tropäeolinreaction und das Löslichkeitsverhältniss constatirt.

Die quantitative Analyse der getrockneten Säure ergab:

	I	II	Berechnet
Schwefel...	18·40	18·34	18·49
Stickstoff ..	7·91	7·98	8·09

[1] Bericht d. k. Akad. d. Wissenschaften, Jahrg. 1881, pag. 647 u. s. f.

Die Löslichkeit: 100 Theile Lösung enthalten 0·596— bei 10°C. — 1 Theil ist somit in 166 Theilen aq löslich.[1]

Die Structurformel ergibt sich somit für die Gries'sche Azobenzolmonosulfosäure:

$$C_6H_5N = \underset{(1)}{NC_6H_4} . \underset{(4)}{SO_3H}$$

Das Chlorid der Azobenzolparasulfosäure erhält man leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz. Wird die Extractionsmasse mit Äther behandelt, so schiessen beim Verdünnen grosse monokline Nadeln an; dieselben mit Wasser gekocht und nochmals aus Äther krystallisirt geben Cl = 12·73 — berechnet 12·66 Procent.

Das Säurechlorid, welches Herr O. Weigl untersuchte, ist feurig orangenroth und krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln. Beim Sublimiren zerfällt der grösste Theil, ein Theil aber sublimirt in goldgelben Nadeln; aus Benzol krystallisirt es in dünnen Blättchen. Die Formel ist:

$$C_6H_5N = \underset{(1)}{NC_6H_4} . \underset{(4)}{SO_2Cl}$$

Schmelzpunkt = 82·0°C.

Über Azobenzoldisulfosäuren haben, nachdem meine erste Arbeit erschienen, Laar[2] und Limpricht[3] referirt, und zwar bestätigt Limpricht meine Angaben, Laar nur bezüglich einiger Eigenschaften. Da nach meiner Erfahrung die Producte und namentlich die Ausbeute wesentlich von der Darstellungsart abhängig sind, so will ich hier genau das Verfahren beschreiben, welches ich befolgte.

Vor allem bemerke ich, dass nur Limpricht die Producte ausführlicher untersucht hat, welche durch directe Sulfirung des Azobenzols entstehen, während Laar die Constitution der Gries'schen Säure so nachweisen wollte, dass er sie in Disulfosäure überführte und nach der Krystallform des Kalisalzes einen Schluss

---

[1] Die Säure entspricht der β-Amidosulfobenzolsäure Limpricht's. Jahresbericht f. Chemie, 1875, pag. 638.

[2] Berichte d. Berliner-Gesellschaft, 1881, pag. 1928.

[3] Ebendas., 1881, pag. 1356.

auf die Constitution zog. Da nun aber sechs mögliche[1] Isomerien der Disulfosäure sind, von denen drei nur studirt sind, so erscheint mir der Weg nicht beruhigend. Beide Chemiker arbeiteten mit rauchender Säure, während ich bei niedrigerer Temperatur und mit Krystallsäure arbeitete, wobei die Reaction ungleich glatter vor sich geht.

1 Theil Azobenzol wird in 4 Theile geschmolzene Krystallsäure (krystallisirte Pyroschwefelsäure) unter Umrühren eingetragen, dann die Masse auf 150—160° C erwärmt, bis eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe mit Wasser erstarrt, sich aber löst und keine Trübung nach 1 Minute hervorbringt; nach längerer Zeit entsteht immer eine geringe Trübung, die Operation dauert 30 Minuten. Das lange Erhitzen, welches bei Anwendung von gewöhnlicher rauchender Säure nöthig ist (wie Limpricht angibt, 2 Stunden), involvirt einen bedeutenden Verlust.

Die Masse wird dann nach dem Erkalten, wobei sie sehr zähe wird, mit circa 1—1½ Volumen Wasser verdünnt, wobei eine nicht sehr beträchtliche Erwärmung stattfindet. Nach dem Erkalten muss, wenn die Operation richtig geführt wurde, das Ganze zu einem Magma erstarren. Man bringt das Krystallmagma auf einen Platintrichter und saugt die Mutterlauge so gut als möglich ab. Die Ausbeute beträgt circa 70 Procent, also jedenfalls mehr, als Laar für seine Methode (30 Procent), nämlich durch Oxydation der Amidosäuren, angibt; aus der Mutterlauge kann noch durch Barytsalze ein Theil der Säuren gewonnen werden.

Wird die auf dem Platintrichter befindliche Masse, die dreierlei Disulfosäuren enthält, mit wenig Wasser gelöst, os bleibt in der Regel etwas Monosulfosäure zurück; ein Theil derselben ist in der Lösung der Disulfosäuren viel leichter löslich als in verdünnten Mineralsäuren oder Wasser. (Es gelingt nur durch stärkeres Erhitzen, alle Monosulfosäure zu sulfiren.) Die Lösung der Säure lässt oft bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle — Blättchen, die concentrisch gruppirt sind — fallen. Dieselben gehören der in Wasser schwerer löslichen Säure. Die Trennung zweier Säuren gelingt durch Barytsalze, wie auch das Kalisalz

[1] Von den sechs asymmetrischen, in zwei Kernen angelagerten abgesehen.

oder Bleisalz. Die Salze der einen Säure (die Säure, die Limpricht mit α bezeichnet) sind in Wasser schwer löslich, die der zweiten Säure (β) sind leicht löslich. Die dritte der Säuren scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der stark sauren Mutterlauge, welche bei der Bereitung der rohen Säuren resultirt, in Krystallen ab, die körnig sind und durch Umkrystallisiren deutliche prismatische Krystalle liefern, — ich will dieselbe mit γ bezeichnen. War viel Schwefelsäure zugegen, so setzt sich in der verdünnten Mutterlauge oft erst nach Wochen diese letztere Säure ab.

Die Eigenschaften der α-Säure, welche ich in der vorigen Abhandlung beschrieb, stimmen mit der der Limpricht'schen α-Säure überein. Wie ich jetzt nach längerer Erfahrung und vielfachen Versuchen gefunden, kommt es wesentlich darauf an, die beiden völlig zu trennen, da die Gemische wesentlich verschiedene Schmelzpunkte der Chloride zeigen.

Ich habe auch bei Verarbeitung grösserer Mengen gefunden, dass sich die Säuren trennen lassen, wenn man die möglichst concentrirte Lösung derselben mit rauchender Salzsäure fällt, wobei eine derselben, die β-Säure, herausfällt; dieselbe löst sich dann in Wasser auf und liefert beim Verdunsten schöne breite Blätter von der Formel $C_{12}H_8N_2(SO_3H)^2+5$ aq.

Die Ausbeuten der einen und anderen Säure hängen wesentlich von der Concentration der Schwefelsäure ab.

Um die Stellungsfrage zu erörtern, wurden beide Säuren separat mit Zinn und Salzsäure abgebaut.

Man kann auch beide Säuren, die durch Umkrystallisiren von der Schwefelsäure möglichst befreit sind, zusammen abbauen, da die daraus resultirenden Amidosulfosäuren leicht, wie ich später angeben will, getrennt werden können.

Trägt man pro Molekül Säure circa die $1^1/_2$—$1^3/_4$fache Menge Zinn in die stark salzsaure Lösung, so entfärbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten, d. h. die tief braunrothe Flüssigkeit wird blass und übergeht in ein Weingelb; — farblos kann die Lösung nicht erhalten werden. Nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und Abrauchen der Salzsäure bleibt eine feste, aus etwas gefärbten Krystallen bestehende Masse zurück.

Den Rückstand der, falls die Säuren die Sulfogruppen symmetrisch in beiden Kernen enthalten, nur aus Orthoamido-

benzolsulfosäure (1, 2) oder Metaamidobenzolsulfosäure (1, 3) oder endlich aus Paraamidobenzolsulfosäure (1, 4 Sulfanilsäure) bestehen kann falls aber die Sulfogruppen in einem Kerne enthalten sind, sechs mögliche Bisulfomonoamidosäuren enthalten kann, behandelte ich mit Alkohol (92 Procent), wobei eine schwach lila gefärbte Masse zurückblieb (*A*). Das Filtrat (*B*) wurde auf dem Wasserbade eingeengt und dann mit Wasser behandelt, dann über Schwefelsäure krystallisirt.

Der Rückstand *A*, der in dem Falle, als ich nach der oben angegebenen Methode durch rauchende Salzsäure theilweise die Säuren trennte, aus mehreren Sulfosäuren bestehen konnte, ergab immer bei jeder Operation zwei Säuren. Beim Umkrystallisiren aus Wasser (1:70) blieb ein Theil schwer löslich, derselbe, aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt, gab Sulfanilsäure (1, 4). Die Lösung setzte anfänglich noch etwas Sulfanilsäure ab, nachher aber die von Limpricht beschriebenen, blaulila gefärbten, prismatischen Krystalle, die sich von der Sulfanilsäure wesentlich unterschieden.

Da Laar behauptet, diese Krystalle wären identisch und nur eine andere Modification der Sulfanilsäure, Limpricht hingegen dieselben als eine Hydrazoverbindung ansieht[1], so glaube ich, hier ausführlicher auf den Punkt eingehen zu sollen; um aber die Darstellung nicht unübersichtlich zu machen, will ich vorerst die Resultate der Untersuchung angeben.

Diese lilafarbigen Krystalle ergaben sich als sehr ähnlich mit der von Limpricht (im Jahrb. 1875, pag. 634) als α bezeichneten Amidobenzolsulfosäure. Dieselbe enthält, wie ich nachwies, die Gruppen NH_2—SO_3H in der Metastellung, und spricht die Reaction dafür, dass es eine Amidosulfosäure und keine Hydrazoverbindung ist.

Aus dem geht hervor, dass bei directer Sulfirung sowohl Para- als Metamidodisulfo-Azobenzolsäuren gebildet werden.

Die erste der Säuren hat die Formel:

$$SO_3H^{(4)}.C_6H_4^{1}N=N^{1}C_6H_4^{(4)}.SO_3H,$$

[1] Siehe Berl. Bericht, 1881, pag. 1357.

die zweite die Formel:

$$\underset{(3)}{SO_3H}.\underset{1}{C_6H_4N}=\underset{1}{NC_6H_4}.\underset{(3)}{SO_3H}$$

Aus dem alkoholischen Filtrat (*B*) erhält man durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser stark gefärbte Nadeln und im Filtrate, respective der Mutterlauge desselben ist salzsaures Anilin enthalten; da aber, wie ich beobachtet, meist noch bei der Darstellung etwas Azobenzolmonosulfosäure zurückbleibt, so konnte dieses salzsaure Anilin möglicherweise vom Abbau dieses herrühren. Die Krystalle aber, die ich untersuchte, und deren Eigenschaften und Salze weiter beschrieben werden sollen, erwiesen sich als eine Amidobenzolbisulfosäure; über die Constitution habe ich noch nicht völligen Aufschluss, vermuthe nach den Eigenschaften der Säure, aber eine Disulfanilsäure von der Stellung

$$\underset{(1)}{C_6H_3NH_2}.\underset{(2)}{(SO_3H)}.\underset{(4)}{(SO_3H)}$$

Es ist klar, dass man leichter die Producte separirt erhält, wenn man die reinen Azosulfosäuren verwendet; da ich aber die Producte der directen Sulfirung studiren wollte, so zog ich diesen Weg vor. Auch musste ich, da mehrere Säuren gebildet werden und daher selbst bei Verarbeitung grösserer Mengen doch von jedem Product wenig entsteht, trachten, mit möglichst guter Ausbeute zu arbeiten.

Die Eigenschaften der leicht löslichen Azobenzoldisulfosäure habe ich schon früher beschrieben; die Formel derselben ist auch von mir genau festgestellt worden. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man schöne grosse rubinrothe Nadeln, sonst nur concentrisch gruppirte rothgelbe Nadeln, welche unter dem Mikroskope sich als büschelförmige Krystalle erweisen; die Formel ist entweder $C_{12}H_8N_2.(SO_3H)^2+2$ aq. oder die der grossen Krystalle $C_{12}H_8N_2.(SO_3H)^2+3$ aq.

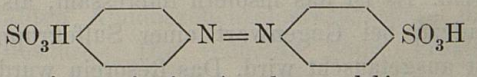
Das Chlorid der Säure fand ich aber etwas abweichend von dem Limpricht'schen α-Chloride. Aus dem Natronsalze dargestellt (O. Weigl) und aus Chloroform umkrystallisirt, schmilzt es bei 170°C. Es krystallisirt in federförmigen Krystallen dunkelroth (Durchwachsungsgestalten flache Pyramiden) aus Äther in

gedrungenen pyramidenförmigen Gestalten, aus Benzol in schönen langen, rubinrothen Nadeln. Die Analyse ergab Cl = 17, 97 statt 18, 69. Das Kaliumsalz bildet gelbrothe, concentrisch gruppirte Blätter. Das Bariumsalz aus heissem Wasser concentrisch gruppirte Nadeln (mikroskopisch), oder auch warzenförmige Krystalle.

Das Reductionsproduct dieser Säure, mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet eine in Alkohol unlösliche Krystallmasse, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, die charakteristischen Tafeln der Sulfanilsäure zeigt. Die Löslichkeit bestimmte ich bei 12° C. = in 100 Theilen Wasser 0·594.[1] Unter dem Mikroskope zeigt die Säure die stark und schön monochromatisch gefärbten Krystalle der Sulfanilsäure; die Säure gibt auch die Tropäeolinreaction höchst scharf und mit Brom das charakteristische Tribromanilin.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren kann sie fast ungefärbt erhalten werden. Wie ich fand, rührt die Färbung in dem Falle von eingeschlossenem Disulfamidobenzol her, welches sich an der Luft stark färbt, wie auch durch Oxydationsmittel purpurfarbig wird.

Somit muss die Säure der Formel:



entsprechen; es ist somit eine Azobenzoldiparasultosäure. Dieselbe entsteht auch ausschliesslich wenn reine Azobenzolmonozulfosäure sulfirt wird, wie auch Laar gefunden.

Die zweite Säure, welche durch fractionirte Krystallisation erhalten werden kann, entsteht gleichzeitig mit der Azobenzoldiparasulfosäure; sie krystallisirt in gelbrothen, in Wasser leicht löslichen, in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Blättern; unter dem Mikroskop zeigt sie schwalbenschwanzartige Zwillinge (rhombische Krystalle verwachsen nach $\infty P\infty$). Das Kaliumsalz derselben ist in Wasser leichter löslich als das der ersten Säure, das Barytsalz, gelb, ebenfalls leichter löslich als das der vorigen Säure.

Das Chlorid der Säure krystallisirt in Nadeln aus Äther, aus Chloroform in breiteren Prismen; Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Productes 143° C.

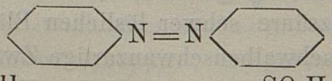
[1] Limpricht fand für diese schw r β-Säure in 100 CC.—0·592 bis 6° C.

Die Analyse der bei 115° C. getrockneten Säure ergab: $SO_3 = 46 \cdot 88$, woraus der Schwefelgehalt sich zu 18·75 statt 18·68 berechnet. Die Bestimmung des Stickstoffes ergab 8·23 statt 8·18.

Durch Reduction der Säure mit Zinn und Salzsäure erhält man neben sehr geringen Quantitäten von Sulfanilsäure, welche aus der sie verunreinigenden Azobenzolmonosulfosäure kommen, prismatische Krystalle, die schiefe (klinorhombische), unter dem Mikroskop mit farbigen Bändern gestreifte (parallel zu $-P\infty$) Prismen darstellen. Diese Säure ist leichter löslich als Sulfanilsäure, und zwar bestimmte ich die Löslichkeit derselben bei 15° C. in 100 Theilen Wasser = 1·77.

Ein Theil der krystallisirten Säure löst sich in 55.57 aq., 49·78 Grm. der Lösung bei 15° C. gaben 0·88 Grm. Rückstand; mit Brom liefert sie, falls die Lösung verdünnt, kein Tribromanilin. Diese Eigenschaften stimmen mit der von Limpricht[1], dem wir ja die genaueste Kenntniss der Amidosulfosäuren verdanken, bezeichneten α-Amidosulfobenzolsäure.[2]

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Säure Resorcin. Es ist das insofern interessant, als die Amidogruppe geradezu bei Gegenwart einer Sulfogruppe mit dem Hydroxylrest ausgetauscht wird. Das Resorcin wurde zweifellos mit der Fluorescinreaction nachgewiesen, sowie auch mit der Tropäeolinreaction. Der Umstand spricht wohl dafür, dass in der durch Reaction erhaltenen Amidosulfosäure die Amidogruppe zur Sulfogruppe die Stellung 1, 3 einnimmt, und wäre die Formel der entsprechenden Azobenzoldisulfosäure.



$= C_6H_4SO_3H—N$ 3, 1
$\|$
$C_6H_4SO_3H—N$ 3, 1

also eine Azobenzoldimetasulfosäure; jedenfalls behalte ich mir vor, später noch eine genauere Bestimmung der Ortsstellung analytisch vorzunehmen. Die Schmelzung mit Kaliumhydroxid genügt in dem Falle nicht, weil ja erfahrungsweise auch bei

[1] Ann. d. Chemie, 177. Limpricht u. Berndt.

[2] Ebend. Limprich gibt die Löslichkeit in 100 CC. zu 1·276 bei 7° an.

Orthoderivaten durch molekulare Umlagerung Resorcin entstehen kann. Doch ist die Azobenzoldisulfosäure, welche aus Wasser, in dem sie schwerer löslich ist als die zuerst beschriebene, in gelben Blättern genau so wie die aus M. Nitrobenzolsulfosäure dargestellte Säure krystallisirt, mit dieser identisch, oder ist es doch im höchsten Grade wahrscheinlich, dass dies der Fall ist. Das Kalium-, Blei- und Barytsalz sind leicht löslich; das Chlorid, wie oben angegeben, schmilzt bei 143° C., also etwas niedriger als das der M. Azobenzoldisulfosäure, welches nach Limpricht bei 166° C. schmilzt. Ich bemerke, dass die Säure, welche ich zum Chlorid verwendete, noch geringe Mengen Monosulfosäure enthielt und desshalb vielleicht ein niedriges Chlorid lieferte, da die Schmelzpunkte oft durch sehr geringe Mengen bedeutend erniedrigt werden können.

Die dritte Sulfosäure, welche sich häufig aus der mit Wasser verdünnten, von den ersten zwei Säuren abgenutschten Mutterlauge durch freiwillige Verdunstung absetzt, konnte ich isolirt noch nicht in genügender Menge erhalten. Sie reducirt sich aber gemeinschaftlich mit beiden Säuren, und findet sich dann die Amidosäure dieser Disulfosäure im alkoholhaltigen Filtrat von der gefällten Amidoazobenzolparasulfosäure und Amidobenzolmetasulfosäure. Die reducirte Säure krystallisirt aus starkem Weingeist oder besser nachher aus wenig Wasser in feinen Nadeln, die schwach gelblich gefärbt sind, unter dem Mikroskope sich wesentlich von den beiden andern Säuren unterscheiden; sie ist an der Luft zerfliesslich, was ohnedies zur Annahme berechtigt, dass dieselbe zwei Sulfogruppen enthält. Die Analyse des Barytsalzes, Silbersalzes und Kalisalzes dieser Amidosäure bestätigte auch diese Annahme.

Das Silbersalz krystallisirt in dünnen Blättchen, die sich an der Luft leicht roth färben.

Gefunden wurde:

	Gefunden	Berechnet
Silber.....	46·32	46·25
Schwefel ...	13·66	13·70

In absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Das Barytsalz dampft in der Regel zu einem Syrup ein, der schwierig krystallisirt; bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure bilden sich jedoch octaëdrische, selbst mit der Lupe deutlich erkennbare Krystalle.

Die Bestimmung ergab:

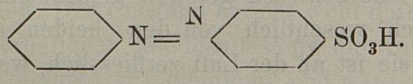
	Gefunden	Berechnet
Baryum	35·11	35·31
Schwefel	16·29	16·34

Die Constitution der Azobenzoldisulfosäure, die sich nur aus der Ähnlichkeit der aus ihr reducirten Amidosäure mit der sogenannten Disulfanilsäure

$$\underset{(1)}{C_6H_3NH_2}.\underset{(2)}{SO_3H}.\underset{(4)}{SO_3H}$$

schliessen liess — eine Diazotirung ergab auch eine Metabisulfosäure (Schmelzpunkt 62° C.) — kann ich noch nicht als endgiltig aussprechen, da von den sechs Isomerien der Disulfamidosäuren doch nur drei bislang bekannt sind. Die Entstehung der Säure, sie bildet sich neben den beiden anderen Säuren — wie auch durch anhaltende Sulfirung der Monosulfosäure des Azobenzols und bleibt in der Mutterlauge gemeinschaftlich mit der Diparadisulfoazobenzolsäure — spricht für die Annahme.

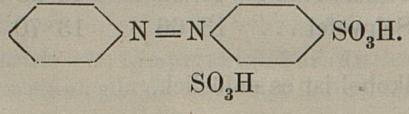
Die Azobenzolsulfosäure entspricht der Formel:



Die aus der Bisulfosäure durch Diazotirung und Abbau erzeugte Bisulfosäure des Benzols enthält die beiden Sulfogruppen in der Metastellung (1, 3); somit ist die Formel der Amidosäure, da ja die Stellung des Stickstoffes zu einer Sulfogruppe 1, 4 ist, wahrscheinlich:

$$\underset{(1)}{C_6H_3NH_2}\ \underset{(2)}{SO_3H}\ \underset{(4)}{SO_3H}.$$

und die Formel der Azosäure:



In der ersten Arbeit erwähnte ich, dass die lösliche Säure wahrscheinlich beide Sulfogruppen in einem Kern enthielt; vorläufige Versuche ergaben nämlich bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure immer Anilin. Wie aus der jetzigen Untersuchung hervorgeht, ist aber nur ein Theil, und zwar ein kleiner Theil des Azobenzols bei der directen Sulfirung in diese Säure verwandelt. Die freie Säure, wie sie sich aus der Mutterlauge absetzt, bildet Pyramiden, harte Körner, die unter dem Mikroskope sich als Combinationen von Pyramiden (Tetrag.) mit Prismen ergeben. Ich behalte mir noch vor, später über dieselbe zu berichten.

Substitutionsproducte der Azobenzolmonosulfsäure.

Von den Substitutionsproducten der Azobenzolmonosulfosäure, welche viel glatter entstehen als die des Azobenzols, stellte ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Herrn C. Hornoch zuerst die Mononitrosäure dar. Man erhält dieselbe durch Eintragen von Monosulfosäure in die zehnfache Menge von starker Salpetersäure (1·48), erwärmt einige Zeit und raucht die überschüssige Säure ab; ist alle Monosulfosäure nitrirt, so erfolgt mit Wasser keine Trübung.

Die abgedampfte Flüssigkeit ist ein gelbrother Syrup, der bei Zusatz von überschüssigem Wasser (dreifache Menge) und nachherigem Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt. Die Säure bildet zuerst an der Wand des Krystallirungsgefässes sternförmige, seidenglänzende Flächen, dann erstarrt die ganze Masse warzenförmig; die Säure braucht viel Wasser zum Krystallisiren. Dabei entstehen anscheinend zwei Säuren, von denen nur eine bislang von uns studirt wurde.

Die Säure verpufft beim Erhitzen sehr energisch und auch die Salze derselben.

Durch Behandeln mit Baryumcarbonat erhält man ein schwer lösliches Barytsalz, welches durch Auskochen und Krystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein zu erhalten ist; es bildet einen pulverigen Niederschlag, der in mikroskopischen Krystallen, sternförmig gruppirten Nadeln, krystallisirt. Ich will dieses Salz, das schwer löslich ist, mit (*a*) bezeichnen.

Das Barytsalz (*a*) entspricht der Formel:

$$(C_{12}H_8N_2 . NO_2 . SO_3)^2 Ba + 6 aq.$$

	Gefunden	Berechnet
Ba =	15·98	15·89

Das Silbersalz krystallisirt schwer und nur mikroskopisch aus heissem Wasser; es krystallisirt wasserfrei in gelben, in Wasser schwer löslichen Kryställchen, welche beim Erhitzen sehr heftig explodiren. Es wurde

	Gefunden	Berechnet
Ag =	25·90	26·09
	25·83	—

Das Kaliumsalz ist ebenfalls schwerer löslich, krystallisirt in gelben concentrischen Nadeln ähnlich dem Silbersalz.

Die über dem gefällten Baryum, wie auch Silbersalz stehenden Mutterlaugen sind stark gelbroth gefärbt und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, die wesentlich verschieden von den oben beschriebenen sind; ich behalte mir vor, über die zweite Säure, wie auch ihre Derivate Näheres bald mitzutheilen.

Die Formel der (*a*) Säure ist:

$$C_{12}H_8N_2 . SO_3H . NO_2$$

Das Krystallwasser wechselt zwischen 8 bis 3 Molekülen, kann, da die Säure nur über Schwefelsäure krystallisirt, nicht zulässig bestimmt werden.

Die Stellungsfrage der Säure, und ob die Nitrogruppe und Sulfogruppe in einem oder zwei Kernen vertheilt sind, beschäftigt uns eben. Wir haben bislang auch die Amidosäuren dargestellt.

Durch Schmelzen der Monosulfosäure des Azobenzols mit Kaliumcyanid erhält man ein öliges Destillat, das braun ist, und als ein Nitril einer Monocarbonsäure des Azobenzols aufzufassen ist; durch Verseifung oder Kochen mit Salzsäure erhält man eine aus Äther in Blättern krystallisirende Säure, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Studien über das Verhalten der Acetate des Chroms Eisens und Aluminiums.

Von **B. Reinitzer,**

Docent der Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. F. W. Gintl.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Es ist eine bekannte, schon lange zu Trennungen in der Analyse, sowie auch praktisch verwerthete Thatsache, dass Eisenoxyd- und Thonerdesalzlösungen beim Kochen mit einer zur Umwandlung in Acetate genügenden Menge von essigsaurem Natron den gesammten Thonerde- und Eisengehalt in Form von basischen Acetaten niederfallen lassen. Als Ursache geben die Lehrbücher an, dass essigsaures Eisenoxyd und Aluminiumoxyd die Eigenschaft haben, in verdünnten wässerigen Lösungen, selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure in der Siedehitze in unlösliche basische Salze und freie Essigsäure zu zerfallen.[1] Über das essigsaure Chromoxyd, bei dem man zufolge der vielfachen Analogien zwischen den drei genannten Sesquioxyden und deren Salzen ein ähnliches Verhalten vermuthen dürfte, enthalten selbst die ausführlichsten Handbücher nur spärliche Notizen. (Siehe z. B. das citirte Kolbe'sche Lehrbuch, pag. 625 oder Gmelin, Handbuch der organ. Chemie, 1848, p. 637.)

Selbst eine Antwort auf die Frage, ob bei Gegenwart von Chromoxyd die Fällung des Eisenoxyds und der Thonerde eine vollständige sei oder nicht, wird man auch in den besten Lehrbüchern der analytischen Chemie vergeblich suchen. Versuche, die ich vor Jahren durch Kochen von mit Natriumacetat versetzten

[1] Siehe z. B. Kolbe, Ausführliches Lehrbuch der org. Chemie, 1854, I., pag. 625 und 627; Strecker-Wislicenus, Kurzes Lehrbuch der org. Chem., pag. 542; Beilstein, Handbuch der org. Chemie, pag. 191 und 192.

Chromsalzlösungen anstellte, zeigten, dass das Chromacetat unter denselben Umständen wie Thonerde- und Eisenacetat nicht gefällt werde.

Schiff (Ann. d. Chem. 124, 168) findet, dass beim Kochen von angeblich neutralem Chromacetat mit viel Wasser keine Zersetzung erfolgt. In dem 1880 erschienenen Tabellenwerke von Prof. O. Wallach[1] wird das Gegentheil behauptet. Es heisst da z. B. I. Theil, Tabelle IV, bei der Begründung der Zusammengehörigkeit der Sesquioxyde von Eisen, Chrom und Aluminium:

„Ebenso werden dieselben beim Kochen mit Natriumacetat (oder auch ameisensaurem oder bernsteinsaurem Salz) gefällt." Ferner 2. Theil, Tabelle XII, „Methode 2, (Darauf beruhend, dass die in Lösung befindlichen Metalle beim Kochen mit essigsaurem Natron ausfallen, soferne ihre Chloride die Formel MCl_3 haben, während die in Lösung bleiben, deren Chloriden die Formel MCl_2 zukommt.)"

Es folgt nun eine Vorschrift, wie die Lösung in eine essigsaure zu überführen ist und wie die nach dem Erhitzen zum Sieden im Niederschlag befindlichen basischen Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums von einander zu trennen sind.

Es schien mir bei der Wichtigkeit, welche die Frage für die analytische Chemie hat, auf diese Angabe hin eine neuerliche, genaue Untersuchung des Verhaltens des Chromacetats allein sowohl, als auch des Gemenges der Acetate des Eisens, Aluminiums und Chroms erforderlich, und ich theile im Folgenden die Resultate meiner Versuche über diesen Gegenstand mit.

Versetzt man eine Chromsulfat- oder Chromchloridlösung mit einem Überschuss von Natriumacetatlösung und kocht, so findet, gleichgiltig, welchen Concentrationsgrad die Flüssigkeit hat, und wieviel Natriumacetat verwendet worden ist, niemals, auch nach stundenlangem Kochen nicht, die Ausscheidung eines Niederschlages statt. Wenn nur kurze Zeit gekocht worden ist, so nimmt die Lösung nach der Abkühlung eine violette Farbe an. Eine derart behandelte Chromoxydlösung hat nun aber in höchst auffallender Weise ihre ganzen Eigenschaften geändert. Ätzalka-

[1] Tabellen zur Chemischen Analyse. Herausgegeben v. Otto Wallach, Prof. an d. Univ. Bonn. Bonn, E. Weber's Verlag 1880.

lien, Ammon, Schwefelammon, kohlensaure Alkalien und kohlensaures Ammon, phosphorsaures Natron, Ätzbaryt und kohlensaurer Baryt bewirken, gleichviel ob in geringer Menge oder im Überschuss zugesetzt, in der Kälte nicht die geringste Trübung oder Opalisirung. Ätzkali und Natron verwandeln ebenso wie Ätzbaryt die Farbe der Lösung in eine, zunächst olivengrüne, schliesslich smaragdgrüne und nach etwa zwölfstündigem Stehen sind diese Flüssigkeiten in grüne Gallerten verwandelt. Bei Ammon tritt eine Farbenveränderung nicht ein; nach etwa 48 Stunden ist die Flüssigkeit aber in eine violette Gallerte verwandelt. Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat bewirken dasselbe erst nach mehreren Tagen. Beim Kochen der Flüssigkeiten treten die Fällungen je nach der Stärke der alkalischen Reaction des Reagens, und je nach der zugesetzten Menge, sofort, oder nach kurzer Zeit ein, nur das phosphorsaure Natron wirkt auch unter diesen Umständen nicht fällend.

Vor der Entscheidung der Frage, ob die beschriebene Passivität dem Chromacetat an sich oder einem Doppelsalze zukomme, schien es mir wichtig zu untersuchen, ob das Verhalten der Chromlösung nicht vielleicht eine wesentliche Änderung erfährt, durch das Vorhandensein von Eisen- oder Aluminiumacetat oder ob nicht umgekehrt das Verhalten der letzteren durch die Anwesenheit des ersteren modificirt wird. Der letztere Fall ist der thatsächlich eintretende. Die Chromlösung ertheilt einer gewissen Menge von Eisen- oder Aluminiumacetat genau dieselbe Passivität gegen die genannten Reagentien, die sie selbst besitzt. Weder durch Erhitzen zum Sieden noch durch Zusatz von Ätzalkalien oder Ätzammon oder deren Salzen kann Eisen- und Thonerdeacetat neben Chromacetat nachgewiesen werden. Nur durch Schwefelammonium erfolgt langsame, aber vollständige Fällung des Eisens als Schwefeleisen. Die Thonerde wird in der Kälte durch gar kein Reagens sogleich gefällt. Eine gewisse Chrommenge vermag nur eine gewisse Eisen- und Thonerdemenge vor der Fällung zu bewahren und zwar, was besonders bemerkenswerth ist, eine grössere Eisen- und Thonerdemenge nur dann, wenn die Chromlösung noch vor dem Zusatz der Eisen- oder Thonerdelösung mit dem essigsauren

Natron gekocht worden ist. Wird die Chromlösung nur in der Kälte mit dem Natriumacetat vermischt, so ist anfänglich das Chrom schon in der Kälte durch die vorhin genannten Reagentien fällbar. Erst durch längeres (tagelanges) Stehen nimmt die Flüssigkeit dieselbe Passivität an wie nach dem Kochen. Ich werde später zeigen, dass ein ganz ähnliches Verhältniss auch in Bezug auf die Übertragung der Passivität bei bereits fertigen Chromacetatlösungen besteht.

Es geht bereits aus dem bisher Angeführten hervor, dass die auf der Ausfällung des Eisens und der Thonerde in Form von basischen Acetaten beruhende Trennungsmethode bei Gegenwart von Chromoxydsalzen sowohl für die Zwecke der qualitativen als auch quantitativen Analyse ihre Anwendbarkeit völlig verliert. Dass es sich dabei nicht etwa bloss um ein spurenweises Gelöstbleiben handelt, davon kann man sich durch folgenden Versuch überzeugen: Man fülle eine Eprouvette auf 2—3 Cm. hoch mit Eisenchloridlösung, setze ziemlich viel, etwa das gleiche oder doppelte Volumen einer Natriumacetatlösung hinzu, so dass die Lösung tief blutroth erscheint, füge 5—6 Tropfen einer concentrirteren Chromchlorid- oder Sulfatlösung hinzu und erhitze zum Sieden. Beim ersten Aufsieden findet eine theilweise Fällung des Eisens statt, die aber nach wenigen Secunden wieder verschwindet, so dass man eine völlig klare, tief dunkelrothe Lösung erhält in der nach dem Erkalten Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt. Nimmt man eine grössere Menge von Chromoxydlösung, so wird die Farbe der Flüssigkeit nach dem Kochen purpurroth. Um einen näheren Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen ist es vor Allem erforderlich die reinen Acetate darzustellen und ihr Verhalten an sich und in Gemischen unter einander kennen zu lernen.

I. Chromacetat.

Die Darstellung völlig reiner Chromacetate ist mit Schwierigkeiten verbunden, die zu überwinden mir bis jetzt noch nicht vollständig gelungen ist. Die scheinbar so einfache Methode der Auflösung von Chromhydroxyd in Essigsäure, scheitert daran, dass

bei der Fällung eines Chromoxydsalzes mit einem fixen Alkali nicht Chromhydroxyd, sondern Chromoxydkali niederfällt, dem durch Waschen selbst mit siedendem Wasser der Alkaligehalt nicht entzogen werden kann.[1] Chromoxydammon, das man durch Fällung mit Ätzammon erhält, dürfte wohl durch Waschen mit heissem Wasser zerlegbar sein, es wird aber, wie mir wiederholte Versuche darthaten, durch diese Operation in Essigsäure, selbst in siedendem Eisessig ausserordentlich schwer löslich. Kaltgefälltes und durch Digestion mit kaltem Wasser gewaschenes Chromhydroxyd löst sich wohl bei längerer Behandlung mit heisser Essigsäure, die Lösung ist aber stets ammonhaltig, selbst wenn das Chromhydroxyd wochenlang gewaschen wurde.

Der Ammongehalt des Chromhydroxyds, der durchaus nicht unbeträchtlich ist, wurde weder von Ordway[2] noch von H. Schiff berücksichtigt, wesshalb ihre Angaben und die nur indirecten Analysen des Letzteren nicht entscheidend sein können. Die Passivität kennt keiner der beiden Autoren.

Der naheliegendste Weg: Reduction von reiner Chromsäure mit Alkohol ist wegen der Möglichkeit des Auftretens anderer Oxydationsproducte (Glyoxal?) neben Essigsäure nicht verlässlich Der verhältnissmässig noch am besten zum Ziele führende Weg ist der der doppelten Umsetzung von neutralem Chromsulfat mit Bleiacetat.

Käufliche krystallisirte Chromsäure wurde zunächst so lange mit Salpetersäure von 1·5 specifischem Gewicht mit Hilfe der Filtrirpumpe gewaschen, bis Schwefelsäure und Kali vollständig entfernt waren. Durch Erhitzen bis zum Schmelzen wurde die Chromsäure von den letzten Resten der Salpetersäure befreit, in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefligsäuregas in völlig neutrales Chromsulfat verwandelt

$$2 . CrO_3 + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)^3.$$

Es resultirt das Chromsulfat in Form einer grünen Flüssigkeit, zu der nun eine concentrirte Bleiacetatlösung in geringem Überschuss hinzugefügt wird. Das Ganze muss nun mehrere Tage stehen, da sonst die Abscheidung des Bleisulfats eine höchst

[1] Roscoe-Schorlemmer. Ausführl. Lehrb. d. Chemie, II, p. 563.

[2] Jahresbericht für Chemie 1858, pag. 113.

unvollständige ist. Die hohe Löslichkeit des Bleisulfats in essigsaurem Ammon ist allgemein bekannt. Weniger bekannt dürfte die in Acetaten der Schwermetalle sein. Ich wurde auf dieselbe durch Herrn Director Stork aufmerksam gemacht, der sie bei essigsaurem Eisenoxydul und anderen für die Zwecke der Kattundruckerei in der Prag-Smichover Kattunmanufactur dargestellten Acetaten von schweren Metallen beobachtet hatte. Ausserdem haben aber auch noch die Chromoxydsalze ganz speciell ein eigenthümliches Lösungsvermögen für einige der schwerstlöslichen Verbindungen z. B. $BaSO_4$, AgCl.[1] Bei der Umsetzung des neutralen, grünen Chromsulfats mit Bleiacetat erhält man eine prachtvoll purpurviolette Lösung, die sehr bedeutende Mengen von Bleisulfat gelöst enthält. Unmittelbar nach der Umsetzung lässt sich die Flüssigkeit in der Regel durch Filtration von dem feinpulverigen Bleisulfat gar nicht trennen, sondern läuft trübe durch das dichteste Papier durch. Nach etwa zwölfstündigem Stehen filtrirt, erscheint sie vollständig klar, liefert aber nach einigen Stunden neuerlich einen starken Bodensatz von Bleisulfat. Spuren desselben bleiben selbst nach tagelangem Stehen in Lösung.

Nach der Ausfällung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff und Verdrängung des letzteren durch einen Strom von Kohlensäure, wurde die noch freie Essigsäure enthaltende Lösung eingedampft. Beim Eindampfen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vacuum resultirt eine violettschwarze in dünnen Schichten violettdurchsichtige, glasglänzende, amorphe, spröde Masse, die sich in Wasser wieder ganz klar mit purpurvioletter Farbe löst. Gepulvert erscheint sie schmutzig-grauviolett. Wird die violette Chromlösung gekocht, so bekommt sie bei der Abkühlung einen Stich ins Grüne, was bei der Vergleichung mit der ursprünglichen Chromlösung deutlich hervortritt. Eine vollständige Umwandlung in die grüne Modification, wie sie bei den Salzen anorganischer Säuren schon beim Erhitzen beobachtet wird, findet nicht statt. Wird die ursprüngliche violette Lösung auf siedendem Wasserbade eingedampft, so erhält man eine smaragdgrüne glasglänzende in Wasser vollständig klar lösliche,

[1] Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, I, pag. 534.

spröde, amorphe Masse, die im gepulverten Zustande eine graugrüne Farbe hat. Die wässerige Lösung derselben ist rein smaragdgrün. Versetzt man sie mit einem Überschuss von Natriumacetatlösung und kocht, so wird die Farbe bei der Abkühlung purpurviolett. Wird diese Lösung der Dialyse unterworfen, so hinterbleibt eine violette Flüssigkeit, die nun beim Eindampfen auf siedendem Wasserbad eine violette Masse hinterlässt. Dieselbe Wirkung wie Natriumacetat hat Natriumborat und Kaliumbicarbonat; bei letzterem tritt aber leicht Fällung ein, wenn zu lange gekocht wird. Eine Theorie dieser Erscheinungen hoffe ich demnächst an der Hand von Analysen geben zu können. Wie verschieden von Eisen- und Aluminiumacetat sich das Chromacetat in Bezug auf die Zersetzbarkeit durch Wärme verhält, geht daraus hervor, dass dasselbe, nachdem ich es als Pulver stundenlang ganz allmälig bis auf 230° C. erhitzt und etwa eine Stunde bei dieser Temperatur erhalten hatte, noch immer vollständig, wenn auch langsam, in Wasser löslich war. Sehr bemerkenswerth ist, dass das längere Zeit auf etwa 100—150°C. erhitzte Salz in Wasser mit einer mehr violetten als grünen Farbe löslich ist. Sowohl die grünen als violetten Chromacetatlösungen zeigen genau dasselbe Verhalten sowohl an sich als gegen Reagentien wie die mit Natriumacetat gekochten Chromsalze anorganischer Säuren.

Es gehören demnach die beschriebenen Eigenschaften nicht einem Doppelsalze, sondern dem Chromacetat allein an. Es erscheint mir wichtig, zu erwähnen, dass bei allen diesen Versuchen, sowie bei der Darstellung des Chromacetats ein besonderes Gewicht darauf gelegt wurde, die Gegenwart selbst von Spuren von Ammonsalzen zu vermeiden, um die Möglichkeit der Bildung von Roseochromsalzen, die bekanntlich in der Kälte eine ganz ähnliche Indifferenz gegen Reagentien zeigen, wie das Chromacetat, auszuschliessen. Jede der Lösungen, die zur Verwendung kamen, war vorher auf einen Gehalt an Ammonsalzen sorgfältig geprüft und rein befunden worden. Die Passivität des Chromacetats macht es erklärlich, warum bei der quantitativen Analyse von Chromaten nach der Reduction mit Schwefelsäure und Alkohol erst eingedampft werden muss, ehe das Chrom mit Ammon gefällt werden kann.

II. Ferriacetat.

Heiss durch Ammon gefälltes Ferrihydroxyd löst sich bekanntlich selbst in siedendem Eisessig kaum merklich.

Kalt gefälltes und gewaschenes Ferrihydroxyd wird zwar von Essigsäure sehr leicht gelöst, die Lösung enthält aber immer beträchtliche Mengen jenes Aalkalis, das zur Fällung verwendet wurde, auch wenn man noch so sorgfältig wäscht. Die Verhältnisse sind also ganz dieselben wie beim Chromhydroxyd. Durch doppelte Umsetzung von Bleiacetat mit Ferrisulfat ist hier nichts zu erreichen, da man den Überschuss des Bleiacetats wegen der Zersetzbarkeit der Eisenoxydsalze durch Schwefelwasserstoff nicht entfernen kann. Von vornherein nur so viel Bleiacetat zuzugeben als zur Ausfällung der Schwefelsäure nöthig ist, ist unmöglich, weil man wegen der Löslichkeit des Bleisulfats in Eisenacetat den Endpunkt der Reaction nicht erkennt. Es tritt ein Punkt ein, wo man abwechselnd zu der filtrirten klaren Lösung Bleiacetat und Ferrisulfat zusetzen kann, ohne dass eine Trübung stattfindet.

Auch mit essigsaurem Baryt kam ich zu keinem Resultat. Man erhält beim Vermischen einer Lösung desselben mit Ferrisulfatlösung trübe Flüssigkeiten, die durch Filtration absolut nicht klar zu erhalten sind, und in welchen das Baryumsulfat wochenlang suspendirt bleibt. Ein Überschuss an einem der beiden Reagentien ist auch hier kaum zu vermeiden und kaum wegzuschaffen. Durch freiwillige Oxydation von reinem essigsaurem Eisenoxydul werden nur unlösliche Ferriacetate erhalten.

Ich war nahe daran, das Problem der Darstellung eines völlig reinen Ferriacetats als ein unlösbares zu betrachten, als ich fand, dass durch Ammon kalt gefälltes und mit heissem Wasser gewaschenes Ferrihydroxyd in heisser Essigsäure leicht löslich ist, und dass diese Lösung vollständig frei ist auch von Spuren von Ammon und Chlor. Etwa 50 bis 60 Gramm oder noch mehr, krystallisirtes, chemisch reines Eisenchlorid wurde in kaltem Wasser gelöst und diese Lösung so lange mit Ammon versetzt, bis dasselbe vorwaltete. Der Niederschlag wurde auf ein grosses Papierfilter gebracht und so lange mit nahezu siedendem Wasser

gewaschen, bis sich im Filtrat keine Spur von Chlor nachweisen liess. Das feuchte Ferrihydroxyd wurde nun in einem Becherglase mit Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt.

Man erhält eine völlig klare, blutrothe Lösung, die sich gegen mein Erwarten und gegen die Angabe aller chemischen Werke auf siedendem Wasserbad eindampfen lässt, ohne einen in Wasser unlöslichen Rückstand zu liefern.

Bei einer gewissen Concentration wird die Lösung zwar trübe, lässt man sie aber auskühlen, so tritt wieder völlige Klärung ein. Die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden Lichte vollkommen durchsichtig blutroth, im auffallenden Lichte schwarz ohne Spur einer Opalisirung. Dampft man die heisse trübe Flüssigkeit weiter ein, so wird sie in dem Masse als Essigsäure entweicht, wieder klar und es hinterbleibt schliesslich eine syrupdicke, schwarze Flüssigkeit, die in hinreichend dünnen Schichten der Wasserbadhitze ausgesetzt, zu schwarzen, glasglänzenden, spröden Massen, die in dünneren Schichten dunkelroth durchsichtig sind, eintrocknet. Wird dieses Salz nicht allzulange der Wasserbadhitze ausgesetzt, so ist es in Wasser wieder vollständig zu ganz klarer, blutrother Flüssigkeit löslich, in welcher das Eisenoxyd durchaus nicht etwa in der Form von Metahydrat enthalten ist.

Hat das Erhitzen länger gedauert, so erhält man Flüssigkeiten, die im auffallenden Lichte trübe und ziegelroth erscheinen und die nun durch Salzsäure oder Natriumacetat schon in der Kälte fällbares Metahydroxyd enthalten. Nach wochenlangem Stehen klären sie sich zwar unter Abscheidung eines gelben, schlammigen Bodensatzes, aber die klare Lösung enthält ebenfalls Ferrimetahydroxyd. — Nach stundenlangem Erhitzen des Rückstandes auf 100° C., besonders des gepulverten, wird derselbe in Wasser vollständig unlöslich.

Es scheint, dass die wenigsten Chemiker bisher völlig reines Ferriacetat unter den Händen gehabt haben, denn die in allen chemischen Werken als besonders charakteristisch für dasselbe angeführte Eigenschaft, in verdünnter Lösung in der Siedehitze das gesammte Eisen als basisches Acetat fallen zu lassen, kommt dem reinen Ferriacetat gar nicht zu. Eine von andern Salzen völlig freie Eisenacetatlösung kann in beliebig verdünntem oder concentrirtem Zustande stundenlang

erhitzt werden, ohne dass nur eine Opalisirung, geschweige denn eine Fällung von basischem Ferriacetat eintreten würde. Setzt man aber ein anderes Salz, besonders ein Alkaliacetat hinzu, so fällt schon beim ersten Aufsieden das ganze Eisen in der Form des bekannten rothbraunen, flockigen Niederschlages heraus. Es wäre indess ein grosser Irrthum, wenn man annehmen würde, dass reine Eisenacetatlösungen beim Kochen auch keine chemische Veränderung erleiden. Dass eine solche in der That eintritt, geht daraus hervor, dass die gekochte und völlig erkaltete Lösung auf nachträglichen Zusatz von Alkaliacetat oder von einer Säure das gesammte Eisenhydroxyd als Metahydrat sofort, schon in der Kälte, niederfallen lässt. Orthoacetatlösungen liefern mit essigsaueren Alkalien in der Kälte versetzt, erst nach stundenlangem Stehen eine Ausscheidung des Eisens. Diese Zersetzungserscheinung hat bereits Péan de St. Gilles, der Entdecker des Ferrimetahydrats beschrieben. Seine Resultate weichen etwas von den meinigen ab. Auch er erklärt, es sei ihm, entgegen der Meinung W. Crum's gelungen, durch doppelte Umsetzung ein Eisenacetat zu erhalten, das beim Kochen keinen Niederschlag gebe. Leider sagt er über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung gar nichts. Er gibt nur an, dass bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen der Lösung auf dem siedenden Wasserbad die Flüssigkeit ziegelroth opalisirend wird, und dann das Metahydrat enthält. Obzwar nun meine Lösung nach dieser Behandlung, wie erwähnt, Metahydrat enthielt, zeigte sie auch nach stundenlangem Erhitzen nicht die Spur einer Opalisirung. Erst als ich eine neue Partie derselben in einem Rohre eingeschmolzen durch mehrere Stunden der Wasserbadsiedehitze aussetzte, wurde sie ebenfalls ziegelroth trübe im auffallenden, aber vollständig klar im durchfallenden Lichte.

Entweder war also Péan de St. Gilles' Lösung nicht frei von anderen Acetaten, oder er hat sie ebenfalls in geschlossenen Gefässen erhitzt, ohne es besonders anzuführen. Für die eigenthümlichen Verhältnisse des Eisenacetats scheint mir folgende Erklärung die wahrscheinlichste zu sein: Das Eisenacetat hat die Eigenschaft, sich beim Sieden seiner Lösungen zu spalten und freie Essigsäure einerseits und stark polymerisirte Moleküle von

löslichem Eisenhydroxyd andererseits zu liefern. (Graham's Analysen weisen beim colloidalen Eisenhydroxyd auf mindestens dreissig, Magnier de la Sources' Analysen beim Metahydroxyd auf mindestens achtunddreissig Eisenatome im Molekül). Auf Zusatz gewisser Säuren oder Salze scheint eine Wasserentziehung und damit Hand in Hand eine Anhydridbildung im Molekül einzutreten, die, wie die Erfahrungen bei den meisten colloidalen Körpern lehren, ein Unlöslichwerden der Verbindung zur Folge zu haben scheint. Péan de St. Gilles gibt an, dass die wässerigen Lösungen des Metahydrats nicht gekocht werden können, ohne dass das Hydrat herausfällt. Es würde diese Beobachtung, wenn es sich um reine Metahydratlösungen handeln würde, mit der obigen Theorie schwer zu vereinigen sein. Allein, man kann leicht erkennen, dass die Darstellungsmethode die dieser Chemiker angewendet hat, salzsäurehältige Lösungen geliefert haben muss. Ich konnte in der That die Unfällbarkeit rein wässeriger Lösungen leicht dadurch nachweisen, dass ich die Lösung des durch Kochen zersetzten Acetats der Dialyse unterwarf, wodurch die Essigsäure entfernt wurde, und nun die völlig neutral reagirende Lösung zum Sieden erhitzte, wobei sie auch nach längerer Zeit ganz klar blieb. Bemerkenswerth zur Charakteristik des Eisenacetats ist es, dass auch ganz reine Lösungen desselben nach längerem Stehen eine partielle Zersetzung erleiden, die mit der Ausscheidung eines gelben, schleimigen Niederschlages verbunden ist.

III. Aluminiumacetat.

Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von sublimirtem Aluminiumchlorid in Wasser, Fällen mit Ammon in der Hitze, Auflösen des siedend heiss gewaschenen Niederschlages in möglichst wenig Schwefelsäure, Umsetzung des Aluminiumsulfats mit Bleiacetat und Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff. (Aluminiumsulfat des Handels kann nicht verwendet werden, da dasselbe stark alkalihältig ist.) Diese Flüssigkeit verträgt das Eindampfen auf siedendem Wasserbade nicht, ohne einen unlöslichen Rückstand zu liefern, weicht also hierin von Eisen- und Chromacetat wesentlich ab. Die, freie

Essigsäure enthaltende Flüssigkeit scheidet bei einer gewissen Concentration ein basisches Acetat als pulverigen Niederschlag ab, was bereits W. Crum beobachtete. Dagegen kann die Lösung, vorausgesetzt dass sie von Alkaliacetaten völlig frei ist, bei Ersatz des verdampfenden Wassers stundenlang gekocht werden, ohne dass eine Fällung eintritt. Die Flüssigkeit wird dabei aber immer stärker opalisirend und immer dickflüssiger, was sich besonders nach dem Auskühlen leicht erkennen lässt. Es findet dabei, ganz wie beim Eisenacetat eine Trennung in zum grössten Theile entweichende Essigsäure und gelöst bleibendes Metahydrat statt, welches auf Zusatz von Natriumacetat bereits in der Kälte herausfällt, oder welches, richtiger gesagt, die Flüssigkeit dabei in eine Gallerte verwandelt.

Wird aber die längere Zeit gekochte Lösung ohne Zusatz von Natriumacetat, im Wasserbade eingedampft, so erhält man eine farblose, durchsichtige bis durchscheinende, gummiähnliche, in feuchtem Zustande biegsame Masse, die in kaltem Wasser zwar nur langsam, aber endlich vollständig löslich ist. Die Lösung opalisirt wie die ursprüngliche, enthält aber die Thonerde als Orthohydrat, da durch essigsaures Natron in der Kälte keine Gelatinirung eintritt, wohl aber beim Erhitzen zum Sieden. Bei langem Stehen beginnt sich die ursprüngliche Flüssigkeit unter Absatz eines geringen Niederschlages zu klären.

IV. Beeinflussung der Eigenschaften des Eisen- und Aluminiumacetats durch Chromacetat.

Wird eine grüne Chromacetatlösung mit wenig Eisenacetatlösung versetzt und das Gemisch gekocht so fällt das Eisen in Form eines flockigen Niederschlages heraus. Nimmt man das Eisenacetat im Überschuss und setzt nach und nach die Lösung des grünen Chromacetats hinzu, so verträgt die Lösung wohl bis zu einem gewissen Zusatz das Kochen, dann tritt aber ebenfalls eine partielle Fällung des Eisens ein. Wird aber eine ursprünglich violette Chromacetatlösung genommen und zu dieser Eisenacetatlösung gesetzt, so tritt beim nunmehrigen Kochen, ganz gleichgiltig, wie viel Eisenlösung zugesetzt

wurde, keine Fällung des Eisens ein. Genau ebenso verhält sich eine aus einer grünen Chromacetatlösung durch Kochen mit Natriumacetatlösung erhaltene violette Chromacetatlösung, ebenso aber auch eine an sich ohne jeden Zusatz gekochte grüne Chromacetatlösung. Es spricht Manches dafür, dass auch letztere Lösung, obzwar sie nach dem Kochen nur einen Stich ins Blaugrüne zeigt, einen Theil des Chroms als violettes Chromsalz enthält. Festes, grünes Chromacetat, längere Zeit auf 100—120° C. erhitzt, löst sich in Wasser mit violettblauer Farbe, allerdings mit einem Stich ins Grüne. Grünes Chromacetat wirkt demnach wie die meisten Metallsalze in der Hitze fällend auf Eisenacetat. Violettes Chromacetat wirkt nicht nur nicht fällend, sondern macht sogar einen grossen Theil des Eisenacetats ebenso passiv gegen Reagentien als es selbst ist. Folgende Versuche liefern den Beweis dafür. Kocht man eine violette Chromacetatlösung oder eine gekochte grüne Chromacetatlösung mit nicht zu viel Eisenacetatlösung, so kann man nun Natriumacetatlösung zusetzen und kochen, ohne dass das Eisen herausfällt. Auch alle übrigen, Eisenoxydsalze unter normalen Verhältnissen fällenden Reagentien, wie Ätzalkalien, Ätzammon, Ätzbaryt, Carbonate und Phosphate der Alkalien, Baryumcarbonat, Ferrocyankalium zeigen in der Kälte lange Zeit hindurch keine Einwirkung. Erst nach stundenlangem Stehen stellen sich die Niederschläge ein. Am raschesten wirkt noch Schwefelammonium, aber auch hier findet eine auffallende Verzögerung gegenüber reinen Eisenacetatlösungen statt. Überschreitet die Menge des Eisenacetatzusatzes ein gewisses Maximum, dann findet beim Kochen mit essigsaurem Natron oder auf Zusatz von Ätzammon etc. eine partielle Ausscheidung des Eisens statt. Die Menge von essigsaurem Eisenoxyd, die passiv wird, hängt von mehreren Umständen ab, unter denen insbesondere die Menge des Chromacetats, Concentration der Flüssigkeit und der Umstand, ob die Einwirkung der Acetate auf einander in der Kälte oder in der Hitze stattfindet, von hervorragendem Einfluss sind. Folgende Versuche lassen darüber keinen Zweifel.

a) Passivität des Eisenacetats gegen Natriumacetat in der Siedehitze bei Gegenwart von Chromacetat.

Der Gehalt einer grünen Chromacetatlösung an Chromoxyd, ebenso der einer Eisenacetatlösung an Eisenoxyd wurde durch Eindampfen eines abgemessenen Volumens derselben im Platintiegel und vorsichtiges Glühen des Rückstandes bis derselbe constantes Gewicht angenommen hatte, bestimmt und nun beide Lösungen durch entsprechendes Verdünnen äquivalent gemacht. Je 100 Cc. der beiden Flüssigkeiten enthielten 0·2644 Äquivalente des Metalloxyds in Grammen.

Durch Auflösung der entsprechenden Menge von Natriumacetat zu einem Liter wurde eine äquivalente Natriumacetatlösung hergestellt. Die verbrauchten Volumina der Lösungen geben somit direct ein Mass für die Anzahl der aufeinander zur Wirkung kommenden Äquivalente.

1. 10 Cc. Chromacetatlösung wurden mit 5 Cc. Natriumacetatlösung versetzt und gekocht. Durch diese Mischung werden ungefähr 3.6 Cc. Eisenacetatlösung passiv gemacht. (Beim Kochen tritt keine Fällung ein.)

4 Cc. Eisenlösung werden bereits gefällt.

2. 10 Cc. $Cr(C_2H_3O_2)$-Lösung mit 10 Cc. $NaC_2H_3O_2$-Lösung gekocht. Es werden 4·1 Cc. $Fe(C_2H_3O_2)^3$-Lösung passiv.

4·2 Cc. werden bereits gefällt.

3. 10 Cc. $Cr(C_2H_3O_2)^3$-Lösung mit 10 Cc. $NaC_2H_3O_2$-Lösung versetzt, ohne zum Sieden zu erhitzen. Beim Hinzufügen derselben Menge von Fe-Acetat wie früher (4·1 Cc.) und Kochen tritt sofort Fällung des Eisens ein.

4. 10 Cc. $Cr(C_2H_3O_2)^3$- mit 15 Cc. $NaC_2H_3O_2$-Lösung zum Sieden erhitzt, vermag 4·4 Cc. $Fe(C_2H_3O_2)^3$-Lösung passiv zu machen. 4·6 Cc. $Fe(C_2H_3O_2)^3$ werden gefällt.

5. 10 Cc. $Cr(C_2H_3O_2)^3$- mit 30 Cc. $NaC_2H_3O_2$-Lösung gekocht, vermag 5 Cc. Eisenacetat passiv zu machen. (Die Lösung beginnt beim Kochen eben zu opalisiren.)

6. 10 Cc. $Cr(C_2H_3O_2)^3$ mit 40 Cc. $NaC_2H_3O_2$ gekocht, vermag 5·6 Cc. nicht mehr völlig passiv zu machen. Die Lösung trübt sich beim Kochen sehr merklich, bei 6 Cc. tritt bereits deutliche Fällung ein.

b) Passivität des Eisenacetats gegen Ammoniak bei Gegenwart von Chromacetat.

Um sicher zu stellen, ob die Concentration der Flüssigkeit einen Einfluss auf die Menge des passiv werdenden Eisenacetats übt, wurden folgende Versuche gemacht:

I.

20 Cc. einer wässerigen, grünen, kurz zuvor gekochten Chromacetatlösung wurden mit 20 Cc. Wasser verdünnt, und so lange vorsichtig mit der, in einer Bürette befindlichen Eisenacetatlösung versetzt, bis nach dem Aufkochen und Wiedererkalten der Lösung durch Ammoniak eine Trübung eintrat, und zwar wurde, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Zeit von einer Minute für das erste Auftreten der Trübung nach dem Zusatz von concentrirter Ammonlösung angenommen. Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurden 30 Cc. der erhaltenen Mischung im Platintiegel eingedampft, der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure übergossen und nochmals im Wasserbade eingedampft und schliesslich vorsichtig geglüht. Um Verluste beim Übergang des Chromoxydes und Eisenoxydes in die unlösliche Modification zu vermeiden, wurde der Tiegel in eine kleine Platinschale gestellt und diese mit einer zweiten, ebenso grossen bedeckt und dann allmälig erhitzt. Der Rückstand betrug 0·3033 Gr. Er wurde mit einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit heissem Wasser behandelt und das ungelöst bleibende Eisenoxyd nach wiederholter Behandlung mit siedendem Wasser auf ein Filter gebracht und hier völlig ausgewaschen. Die Wägung des Eisenoxydes wurde in demselben Tiegel, in welchem die Aufschliessung vorgenommen worden war, und welchem durch Wasser nicht abwaschbare Spuren von Eisenoxyd anhafteten, ausgeführt.

$$\begin{aligned} Cr_2O_3 + Fe_2O_3 &= 0{\cdot}3033 \\ Fe_2O_3 &= 0{\cdot}1390 \\ Cr_2O_3 &= 0{\cdot}1643 \end{aligned}$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$\begin{aligned} Cr_2O_3 : Fe_2O_3 &= 1 \cdot 24 : 1 \\ &= 5 : 4 \\ &= 100 : 80 \end{aligned}$$

II. (Controle.)

Die in I beschriebenen Operationen wurden mit neuen Mengen von Flüssigkeiten nochmals durchgeführt und 40 Cc. der erhaltenen Lösung zur Analyse verwendet.

$$\begin{aligned} Cr_2O_3 + Fe_2O_3 &= 0 \cdot 4297 \\ Fe_2O_3 &= 0 \cdot 1958 \\ Cr_2O_3 &= 0 \cdot 2339 \end{aligned}$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$\begin{aligned} Cr_2O_3 : Fe_2O_3 &= 1 \cdot 25 : 1 \\ &= 5 : 4 \\ &= 100 : 80 \end{aligned}$$

Die Abweichung in der Concentration, 0·4297 Gr. der Oxyde statt 0·4044, wie sie sich aus dem vorigen Versuche ergibt, findet ihre Erklärung darin, dass nach dem jedesmaligen Eisenacetatzusatz gekocht wird, wodurch, je nach der Dauer dieser Operation, die Concentration sich mehr oder weniger ändert.

III. (Einfluss der Concentration.)

20 Cc. derselben Chromacetatlösung, die in I und II verwendet worden war, wurden ohne vorherige Verdünnung in ein trockenes Becherglas gebracht, aufgekocht und wie in I allmälig mit Eisenacetatlösung versetzt bis zur Trübung mit Ammon. Um eine Verdünnung zu vermeiden, wurde die Prüfung mit Ammoniak in trockenen Eprouvetten vorgenommen.

15 Cc. der Lösung gaben bei der Analyse:

$$\begin{aligned} Cr_2O_3 + Fe_2O_3 &= 0 \cdot 3200 \\ Fe_3O_3 &= 0 \cdot 1184 \\ Cr_2O_3 &= 0 \cdot 2016 \end{aligned}$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$Cr_2O_3 : Fe_2O_3 = 1 \cdot 78 : 1$$
$$= 7 \cdot 12 : 4$$
$$= 100 : 56$$

IV. (Einfluss des Kochens.)

20 Cc. derselben Chromlösung wie in I, II, III, die unmittelbar vor diesem Versuche gekocht und dann erkalten gelassen worden war, wurden mit Eisenacetatlösung in der Kälte so lange versetzt, bis mit Ammon unter gleichen Umständen wie in I die Trübung eintrat.

20 Cc. der Lösung lieferten:

$$Cr_2O_3 + Fe_2O_3 = 0 \cdot 3181$$
$$Fe_2O_3 = 0 \cdot 0913$$
$$Cr_2O_3 = 0 \cdot 2268$$

Verhältniss der Äquivalente:

$$Cr_2O_3 : Fe_2O_3 = 2 \cdot 6 : 1$$
$$= 10 \cdot 4 : 4$$
$$= 100 : 38 \cdot 4$$

V. (Einfluss der Zeit.)

Von den Versuchen III und IV waren Proben der Flüssigkeiten aufbewahrt worden, und nach $1^1/_2$tägigem Stehen neuerdings mit Ammon geprüft worden. In beiden Fällen war das Eisen unfällbar geworden.

Die Menge des Eisenacetats, die von einer bestimmten Quantität von Chromacetat passiv gemacht wird, steigt daher bis zu einem gewissen Grade mit der Temperatur und mit der Verdünnung der Lösungen und soferne nicht gekocht wird, mit der Zeit, durch welche hindurch die Salze aufeinander einwirken.

Ebenso wie auf Eisenacetat wirkt das Chromacetat auch auf Aluminiumacetat. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Aluminium durch Kochen mit grünem Chromacetat nicht gefällt werden kann wie das Eisenacetat. Das Verhalten der Lösungsgemische gegen Natriumacetat, Ammoniak, Ätzalkalien ist ganz dasselbe wie das eben beschriebene der Mischungen von Chromacetat und Eisenacetat.

Analyse eines vegetabilischen Fettes.

Von **Friedrich Reinitzer,**
Assistent am chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule zu Prag.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Vor längerer Zeit übergab mir Herr Professor Dr. Gintl ein Fett zur Untersuchung, welches er von Herrn Chevalier de Reali in Venedig unter dem Namen „Pflanzenfett" erhalten hatte, das seinen äusseren Eigenschaften nach eine grosse Ähnlichkeit mit dem sogenannten Dikafette zeigte. Das Fett ist von einer der Cacaobutter ähnlichen Consistenz und Farbe und zeigt auch, namentlich beim Erwärmen, einen dieser ähnlichen Geruch. Seine Reaction war schwach sauer. Es enthält im rohen Zustande etwas Wasser sowie eine grosse Menge von Pflanzenfragmenten eingeschlossen, woraus gefolgert werden kann, dass es aus den betreffenden Pflanzentheilen durch Kochen mit Wasser gewonnen wird. Die Analyse dieses Fettes ergab jedoch, dass es durchaus nicht identisch ist mit dem von Oudemans[1] analysirten Dikafette. Da Herr Reali trotz diesbezüglich an ihn gestellter wiederholter Anfragen nichts Näheres über die Abstammung dieses Fettes mittheilen wollte oder konnte, habe ich versucht, durch mikroskopische Untersuchung der eingeschlossenen Pflanzenfragmente über diesen Punkt ins Klare zu kommen. Um zunächst die erwähnten Fragmente vom Fette zu trennen, wurde eine grössere Menge desselben im Dampftrichter filtrirt, aus dem Rückstande die grösseren, morphologisch gut charakterisirten Stücke ausgesucht und mit Äther vom Fette befreit. Ich erhielt so einige Fragmente von Holz, ein etwas grösseres Rindenstückchen und eine grössere Menge von Samenfragmenten, welche letzteren die Hauptmasse der Pflanzenreste bildeten,

[1] Journ. f. pract. Chem. 81, pag. 356.

jedoch zum grössten Theile zu einem feinen Pulver zerquetscht waren. Herr Professor Dr. August Vogel in Wien hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, die Bestimmung dieser Pflanzenfragmente auf Grund einer von mir angefertigten, ihm übersandten Zeichnung verschiedener Schnitte durch dieselben, welche auf beifolgender Tafel wiedergegeben ist, vorzunehmen, und mir die Mittheilung zu machen, dass dieser Zeichnung zufolge die fraglichen Reste unzweifelhaft von einer *Anacardiacee* abstammen müssen.

Das Fett selbst wurde nun in der gewöhnlichen Weise analysirt, nachdem es vorher noch durch Filtration im Dampftrichter, und mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser gereinigt worden war. Das so gereinigte Fett zeigte einen Schmelzpunkt von 41° C. (unc.). Da es zum grössten Theile aus festen Fetten bestand, so wurde zunächst die Hauptmasse derselben in der Weise entfernt, dass das Gemenge der Fett- und Ölsäuren, welches aus der durch wiederholtes Aussalzen gereinigten Natronseife, durch Zerlegen mit Salzsäure erhalten worden war, in siedend heissen Alkohol bis zur Sättigung eingetragen, und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse zwischen Presstüchern abgepresst wurde. Der Pressrückstand, welcher vollkommen weiss war, wurde noch 2mal aus Alkohol umkrystallisirt und dann einer fractionirten Fällung unterworfen. Das alkoholische Filtrat wurde durch Destillation im Kohlensäurestrome vom Alkohol befreit, mit Natronlauge verseift, durch Bleiacetat gefällt, die erhaltenen gereinigten und getrockneten Bleisalze durch Behandeln mit Äther in diejenigen der Ölsäuren und Fettsäuren getrennt, die ätherischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff entbleit, durch Destillation im Kohlensäurestrome vom Äther befreit und hierauf ebenfalls der fractionirten Fällung unterworfen. Diese wurde sowohl bezüglich der Fettsäuren als auch der Ölsäuren mittelst der Barytsalze nach der Methode von Heintz vorgenommen, wornach das Gemenge der Ammonsalze der Säuren zunächst in Hälften zerlegt, jede dieser Hälften wieder halbirt wird u. s. w. Jede der erhaltenen Fractionen der Barytsalze wurde durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und hierauf direct zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet, welche in der Weise ausgeführt wurde, dass eine

gewogene Menge des Barytsalzes vollständig verascht und hierauf mit Schwefelsäure abgedampft wurde.

Es wurden auf diese Art folgende Resultate erhalten:

I. Fettsäuren.

Erste Fraction (A).

0·7958 Grm. Barytsalz geben 0·2636 Grm. $BaSO_4$; daraus berechnetes Molekulargewicht = 284·4. Da das Molekulargewicht der Stearinsäure 284 ist, so konnte diese Fraction als reiner stearinsaurer Baryt angesehen werden.

Zweite Fraction (B).

Dieselbe wurde sogleich in zwei weitere Fractionen zerlegt (*B,a* und *B,b*).

Fraction (B,a).

0·1302 Grm. Barytsalz geben 0·0454 Grm. $BaSO_4$; daraus berechnet sich als Molekulargewicht 267·6, was dafür spricht, dass diese Fraction entweder Palmitinsäure (etwa $^4/_7$ Theile) oder Ölsäure enthalten musste. Es wurde daher über die Hälfte ausgefällt und von dem im Filtrate enthaltenen Antheile wieder eine Bestimmung des Molekulargewichtes gemacht. Diese ergab für 0·5416 Grm. Barytsalz 0·1810 Grm. $BaSO_4$, woraus sich das Molekulargewicht 281·1 berechnet. Somit erwies sich auch diese Fraction als Stearinsäure und die Abweichung der ersterhaltenen Zahl konnte nur durch eine Verunreinigung (wahrscheinlich $BaCO_3$) hervorgebracht worden sein.

Fraction (B,b).

0·2234 Grm. Barytsalz geben 0·0730 Grm $BaSO_4$; daraus berechnetes Molekulargewicht = 289·2. Da 284 das Molekulargewicht der Stearinsäure, 298 das der nächst höheren Fettsäure ist, so konnte diese Fraction nur aus Stearinsäure bestehen. Da also die Fractionen B,a und B,b beide aus stearinsaurem Baryt bestanden, so erschien ein weiteres Fractioniren nicht mehr nöthig und es ist zunächst der Schluss zulässig, dass von festen Fettsäuren lediglich Stearinsäure vorhanden ist.

II. Ölsäuren.

Erste Fraction (A).

0·5803 Grm. Barytsalz gaben 0·1923 Grm. $BaSO_4$; daraus berechnetes Molekulargewicht = 284·05 statt 282 für Ölsäure.

Zweite Fraction (B).

Diese wurde wieder in 2 Theile zerlegt (B^1 und B^2).

Fraction B^1.

0·3667 Grm. Barytsalz gaben 0·1226 Grm. $BaSO_4$. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 282·29. Somit besteht auch diese Fraction aus ölsaurem Baryt.

Fraction B^2.

0·6430 Grm. Barytsalz gaben 0·2165 Grm .$BaSO_4$, somit das Molekulargewicht 279·04, was hinreichend genau auf Ölsäure stimmt und ein weiteres Fractioniren daher unnöthig werden liess. Es ergibt sich also das interessante Resultat, dass das in Rede stehende Pflanzenfett lediglich aus Stearinsäure und Ölsäure besteht, was es zur Darstellung grösserer Mengen reiner Stearinsäure geeignet erscheinen lässt.

Da ich von dem Fette eine grössere Menge zur Verfügung hatte, so machte ich noch den Versuch, diejenige Substanz daraus zu isoliren, welche der Träger des eigenthümlichen Geruches desselben ist. Leider gelang es mir nicht, eine nur irgend erheblichere Menge davon zu erhalten. Nachdem ich zuächst durch einfache Destillation der freien Säuren mit Wasser nichts erhalten hatte, suchte ich der Substanz durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf habhaft zu werden. Ich erhielt jedoch bloss ein sehr schwach sauer reagirendes Destillat, in welchem sich nur eine sehr geringe Menge von, mit dem Wasserdampfe flüchtigen, festen Fettsäuren befand, die als dünnes Häutchen obenauf schwammen. Es besass allerdings in hohem Grade den Geruch des Fettes, jedoch zeigte es sich bei weiterer Untersuchung sehr bald, dass die Mengen der darin enthaltenen Substanzen für genauere Analysen vollkommen unzureichend waren. Da aber das rückständige Fett immer noch einen sehr deutlichen Geruch

hatte, so glaubte ich die geringe Ausbeute der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben zu können, und versuchte daher noch einen anderen Weg der Darstellung, für welchen ich die ganze mir noch zur Verfügung stehende Substanz (etwa 5 Klgrm.) verwendete. Ich stellte mir zunächst die Kalksalze her und behandelte diese im zerkleinerten Zustande wiederholt mit grossen Mengen von kaltem und heissem Wasser, wodurch sich die Kalksalze der flüchtigen Fettsäuren lösen mussten, welch' letztere ja aller Wahrscheinlichkeit nach in diesem Falle die Träger des Geruches sind. Ich erhielt auch in der That flüchtige Fettsäuren, welche sehr auffallend den Geruch des ursprünglichen Fettes zeigten, aber auch hier war die Menge der erhaltenen Substanz eine viel zu geringe und schien überdies nicht unbedeutende Mengen von Ölsäure und vielleicht auch Stearinsäure zu enthalten.

Ich beschränkte mich somit darauf, das quantitative Verhältnis zu ermitteln in, welchem die Stearinsäure zur Ölsäure steht. Dies geschah nach der Methode von J. David[1]. Ich erhielt nach dieser Methode bei zwei Bestimmungen, welche beide mit 1·0000 Grm. Substanz ausgeführt wurden, vollkommen übereinstimmende Resultate, nämlich 0·5772 Grm. Stearinsäure, woraus folgt, dass das Gemenge der freien Säuren aus 57·72% Stearinsäure und 32·28% Ölsäure besteht. Nimmt man an, dass dieselben in dem Fette als neutrale Ester des Glycerins vorhanden sind, was allerdings nicht vollkommen zulässig ist, da das Fett schwach sauer reagirt, so ergibt sich als procentische Zusammensetzung des Fettes:

57·88% Tristearin und
42·12% Triolein
100·00.

Durch den Umstand, dass das untersuchte Fett blos die Glyceride der Stearinsäure und Ölsäure enthält, erinnert dasselbe an die Sheabutter, unterscheidet sich jedoch von derselben ganz deutlich durch den Schmelzpunkt und das quantitative Verhältniss der beiden Säuren. Ferner stammt die Sheabutter von *Bassia Parkii* Don., einer Sapotacee, während das in Rede stehende Fett, wie schon erwähnt, höchst wahrscheinlich einer *Anacardiacee* entstammt.

[1] Compt. rend. 1878, Nr. 22, pag 1416.

Anknüpfend an diese Mittheilung der Ergebnisse meiner Untersuchung halte ich es für geboten, einzelne Beobachtungen anzuführen, welche ich bei derselben zu machen Gelegenheit fand, und die Thatsachen betreffen, welche die bisherige Kenntniss der bei der Analyse von Fetten in Betracht kommenden Verhältnisse ergänzen.

Zunächst habe ich die Überzeugung erlangt, dass der ölsauere Baryt nur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden darf, da er bei 100° C., selbst bei gewöhnlichem Luftdrucke beständig Ölsäure verliert, wobei er sich in ein basisches Salz zu verwandeln scheint.[1] Der stearinsauere Baryt dagegen erheischt diese Vorsicht nicht, und kann ganz unbeschadet bei 100° C. getrocknet werden. Ferner erscheint mir erwähnenswerth, dass man bei der Darstellung der Ammonsalze der Fett- und Ölsäuren stets einen Überschuss von Ammoniak in der Lösung belassen muss. Bekanntlich lösen sich die freien Fettsäuren in der Kälte nur sehr langsam in Ammoniak und muss man daher erwärmen, um ihre Lösung zu beschleunigen. Erwärmt man nun solange bis kein Ammoniak mehr entweicht, so ist der Rückstand kein neutrales Salz mehr, sondern ein saueres. Auch das ölsauere Ammon hinterlässt, wenn es solange erhitzt wird, bis kein Ammoniak mehr entweicht, ein saueres Salz. Über dieses Verhältniss belehrte mich die Erscheinung, dass ich anfangs für die Ölsäure (Fract. A) durchwegs zu hohe Resultate, nämlich: 294, 299 und 303 statt 282 erhielt. Ebenso erhielt auch Gottlieb einmal bei Nichtanwendung eines Überschusses von Ammoniak ein saueres Silbersalz.[2] Es erweist sich daher nothwendig, nach erfolgter Auflösung und nach dem Abkühlen, mit einem Überschusse von Ammoniak zu versetzen, und das bei der Fällung stets in kleiner Menge noch entstehende Baryumcarbonat durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol zu entfernen.

---

[1] Diese Thatsache scheint auch schon Gottlieb bekannt gewesen zu sein, da auch er den ölsaueren Baryt im Vacuum trocknete, ohne jedoch einen Grund hiefür anzugeben. (Annal. d. Chem. 57, p. 38.)

[2] Annal. d. Chem. 57, pag. 51.

Figuren-Erklärung.

Fig. 1. Querschnitt durch ein Stückchen eines Samenfragmentes (Cotyledon) mit der Epidermis.

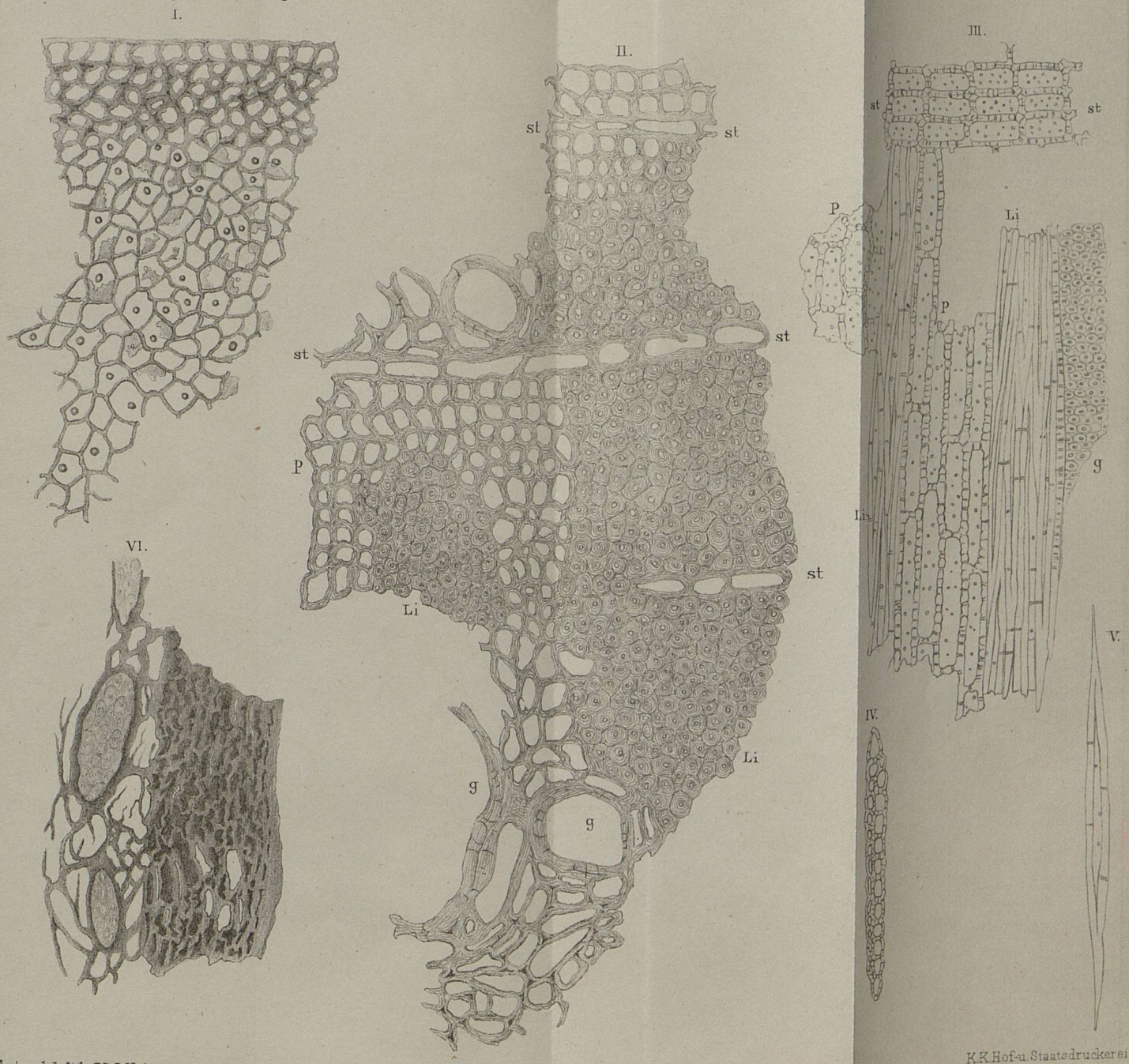
„ 2. Querschnitt und Fig. 3 Radialschnitt durch ein Holzfragment. st, st Markstrahlen; Li Libriform; p Holzparenchym; g Gefässe.

„ 4. Tangentialschnitt durch einen Markstrahl.

„ 5. Einzelne Libriformfaser.

„ 6. Querschnitt durch die Rinde.

Sämmtliche Figuren sind in 400facher Vergrösserung gezeichnet.



Autor del. Lith. Dr J. Heitzmann.

K.K. Hof- u. Staatsdruckerei

Über die chemische Zusammensetzung der Amphibole.

Von Dr. **Fritz Berwerth.**

(Die Analysen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. E. Ludwig ausgeführt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Über die chemischen Beziehungen der Amphibol- und Pyroxenminerale, welchen zufolge ihres Krystallbaues und der weiten Verbreitung die gleich hohe und hervorragende mineralogische und geologische Bedeutung zukommt, wie den Mineralen der Feldspath- und Glimmergruppe, haben in neuerer Zeit vornehmlich Rammelsberg und etwas später Tschermak in seiner wichtigen Arbeit „Über Pyroxen und Amphibol" es versucht, Aufklärungen zu geben. Rammelsberg legte seinen Untersuchungen zahlreiche eigene Analysen zu Grunde, während Tschermak es unternahm, die chemischen Componenten der beiden Mineralreihen mittelst Berechnung einer Auswahl ihm vertrauenswürdig erscheinender Analysen zu eruiren.

Die Interpretation der Analysen von den thonerde- (eisenoxyd-) haltigen Gliedern der beiden Mineralreihen hat anknüpfend an die Untersuchungen von H. Rose und Bonsdorff auch den beiden erstgenannten Forschern die überwiegendsten Schwierigkeiten bereitet, während die Constitution der thonerdefreien, einfach zusammengesetzten Glieder schon bei dem Beginne der Untersuchungen mehr oder weniger richtig erkannt war. So gründete sich denn auch bei Tschermak und Rammelsberg der Unterschied in der Auffassung über die Zusammensetzung der Augite und Hornblenden hauptsächlich auf die verschiedene Rolle der Thonerde, welche beide Forscher ihr in den thonerdehaltigen Gliedern zutheilten. Rammelsberg betrachtete die thonerdehaltigen Augite und Hornblenden als isomorphe Mischungen von reiner Thonerde und Bisilicaten ($SiR''O_3$). Diese wenig befriedigende Ansicht Rammelsberg's verliess Tschermak,

indem er es versuchte, ein Thonerdesilicat in die Verbindung zu substituiren, für dessen Existenz mehrere Anzeichen vorhanden waren. Manche Analysen liessen sich unter dieser Voraussetzung berechnen, andere wieder nicht. Eine Lösung der bei der Rechnung auftauchenden Widersprüche und eine Vereinfachung der sich ergebenden Complicationen erwartete daher Tschermak von einer neuen Untersuchung, welche Forderung zu erfüllen im Folgenden der Versuch gemacht ist.

Den Inhalt der vorliegenden Abhandlung machen jedoch nur einige chemische Untersuchungen der verschiedenen Glieder der Hornblendegruppe aus, obgleich es sehr erwünscht gewesen wäre, im Zusammenhange mit der Untersuchung der Hornblenden gleichzeitig einzelne Vertreter der Augitgruppe in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, um auch nach den neuen Gesichtspunkten auf den chemischen Einklang der beiden Mineralreihen zu prüfen. Indess muss ich gegenwärtig hierauf Verzicht leisten, da mir die Beschaffung des analytischen Augitmateriales und besonders die Untersuchung desselben erst in nächster Zeit möglich ist.

Gelegentlich der Untersuchung von Strahlsteinkryställchen und zwei dichten Strahlsteinen (Nephrit) aus Neu-Seeland habe ich den nachgewiesenen Wassergehalt, welchen übrigens fast sämmtliche ältere Analysen im Mittel von ungefähr 2% ausweisen als einen wesentlichen Bestandtheil der analysirten Substanz in die empirische Formel aufgenommen. Ich hielt es für ein wissenschaftliches Gebot, jenen Wassergehalt in die Rechnung mit einzubeziehen, da er in einem gewissenhaft geprüften und mit unseren heutigen Beobachtungsmitteln rein und frisch befundenen Materiale aufgefunden worden war. In erster Reihe sollte dadurch der auch heute noch mit Bewusstsein begangene Fehler vermieden werden, der dadurch verübt wird, dass ein 1—2percentiger Wassergehalt eines Silicates einer geringen Veränderung des betreffenden Minerales zugeschrieben und dieses Umstandes wegen mit Ausschliessung jedweder übrigen Rücksichten die Eliminirung des Wassergehaltes vorgenommen wird. Durch diese aus früherer Zeit vererbte Gepflogenheit ist die richtige Deutung mancher Analyse unmöglich geworden. Es wurde gar oft unbeachtet gelassen, dass in Folge einer nur wenig tiefgehenden Veränderung am betreffenden Silicate neben den wasserfreien,

constituirenden Verbindungen eine wasserhaltige Verbindung coexistiren musste, die oft mit einem sehr geringen Wassergehalte eine falsche Darstellung über die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz veranlassen konnte. Die genetischen Beziehungen des untersuchten Minerales wurden gar selten beobachtet. Mittelst deren Berücksichtigung wäre gewiss manche widerspruchsvolle und gezwungene Speculation besonders über die Zusammensetzung complicirter Verbindungen unmöglich geworden. Da es allgemein bekannt ist, dass sehr geringe Wassermengen ausreichen, chemische Umsetzungen und im Laufe der Zeit grosse geologische Veränderungen zu bewirken, so wird hinfort der Mineral-Chemiker bei seinen Untersuchungen die Bestimmung des Wassergehaltes in den Silicaten als eine seiner wichtigsten Aufgaben betrachten müssen, um erst durch Gewinnung der unscheinbaren Mengen von Wasser — die mechanisch eingeschlossene Wassermenge muss bei einer guten Präparation des Materials zur Analyse auf einen nicht mehr massgebenden Minimalbetrag reducirt werden — das untersuchte Material nach seinem wahren Bestande kennen zu lernen.

Während der Veröffentlichung der Strahlsteinanalysen waren meine Vorstellungen über die Rolle des Wassers sehr unklare und ich behielt mir daher vor, meine Ansicht hierüber zu äussern, wenn auch die Untersuchung der übrigen Glieder der Hornblendegruppe durchgeführt sei. Bei der Untersuchung musste ich also strenge bestrebt sein, für den Wassergehalt möglichst genaue Werthe zu erhalten, und dieser Ursache wegen sehe ich mich veranlasst, die mit Vorsicht angestellten Bestimmungen des Wassers in den folgenden Analysen besonders hervorzuheben und bemerke ich hierzu noch, dass sämmtliches ausgesuchte Materiale nach Möglichkeit auf Reinheit und Frische geprüft war. Zur Bestimmung des Wassers wendete ich die von L. Sipöcz[1] beschriebene Methode an. Diese Methode ist augenblicklich die beste und in vielen Fällen allein brauchbare in der Silicatanalyse und es ist dringend zu verlangen, dass dieselbe bei den Wasserbestimmungen in den Silicaten zur allgemeinen Anwendung komme, da sie es ermöglicht, auf eine einfache und leicht anwendbare Art manche Fehler zu verbessern, welche vielen Silicatanalysen anhaften, und neue Fehler zu vermeiden.

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. W. in Wien. 1877, II. Abth. Bd. LXXVI S. 51.

Zu den Bestimmungen der übrigen Bestandtheile habe ich nur zu bemerken, dass die heute gewöhnlich gebrauchten Methoden zur Anwendung kamen. Eine Abänderung wurde nur bei der Aufschliessung zur Eisenoxydulbestimmung vorgenommen, indem sämmtliche Materialproben im zugeschmolzenen Glasrohre mit mässig verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen wurden. Während einer längeren Erhitzung bis auf 200° C. fand in jedem einzelnen Falle eine vollständige Zersetzung der angewandten Substanz statt. Die volumetrischen Bestimmungen wurden gleichzeitig und unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wurden ausnahmslos Krystallsplitter gewählt.

Bei der Berechnung der Analysen wurde die Isomorphie der Thonerde und des Eisenoxyd, des Eisenoxydul und der Magnesia und des Kali mit Natron angenommen. Wegen der relativ am meisten genauen Bestimmung der Kieselsäure wurden die Analysen auf Kieselsäure als Einheit gerechnet.

Bei den vorliegenden Untersuchungen war mein Bestreben darauf gerichtet, den Weg zur Ermittlung der constituirenden Verbindungen der Amphibole zu finden und die chemische Natur derselben auf eine möglichst rationelle Weise klar zu erkennen. Ob ich zur Lösung dieser Aufgabe den richtigen chemischen Schlüssel gefunden habe, kann jetzt nicht erörtert werden; ein abschliessendes Urtheil wird sich erst aus der Untersuchung der Augite ergeben.

Tremolith.

Zur Analyse wählte ich den Tremolith vom St. Gotthard, da dieses Vorkommen neben allen übrigen mir bekannten Tremolithvorkommnissen jene Ansprüche, die an das Analysenmaterial gestellt werden, am besten erfüllt. Aus den im Dolomit auftretenden strahligen Krystallbündeln lassen sich wasserhelle, durchsichtige Säulchen ablösen, die, wenn sie zu einer grösseren Masse angehäuft sind, in Folge ungemein zahlreicher Quer- und Längsspalten eine weisse Farbe zeigen. Meine Sorgfalt bei der Auswahl der Krystallpartikel musste sich umsomehr steigern, da ich über den Wassergehalt, der in den Strahlsteinen und allen übrigen Hornblenden gefunden worden war, eine principielle

Entscheidung treffen musste. Für die Lösung dieser Frage schien mir das ausgewählte Material jede Gewähr zu bieten. Doch war es nicht so. Als ich die Zerkleinerung der ausgesuchten Krystallbruchstücke vornahm, bemerkte ich unter den glänzenden Spaltstückchen und Krystallsplittern einen sehr kleinen Flitter, der einem fremdartigen Körper zugehörte, welchen von den Tremolithstückchen zu unterscheiden, wenn man ihm die Aufmerksamkeit einmal zugewendet hatte, wegen seines fettigen Glanzes und seiner Milde unschwer war. Glanz und Milde der Schüppchen sprachen deutlich dafür, dass Talk vorliege. Der Versuch, mehrere ähnliche Blättchen aus dem vorhandenen Materiale auszuscheiden, war vergeblich. Etwa noch vorhandener Talk musste daher in äusserst dünnen Blättchen den Tremolithkrystallen beigemengt sein. Seine Anwesenheit ist jedoch durch den schillernden Glanz, der sich hie und da auf den Spaltflächen zeigt, angedeutet. Von fremdartigen Körpern fand ich ferner zwei winzige Erzkörnchen beigemengt, die ich mit der Loupe als Pyrit erkennen konnte. Nach meiner Beobachtung waren diese Körnchen bei dem Zerdrücken der Krystalle aus denselben herausgefallen. Ein mikroskopischer Nachweis hatte sich für keinen der beiden fremden Körper ergeben.

V. d. L. zeigen sich an einem Krystallsplitter nach längerem Glühen deutlich trübe weisse Partien, die in den Krystall hinein verlaufen, während andere Partien des Krystalles unverändert bleiben. Aus diesem Verhalten ist ebenfalls ein untrügliches Merkmal für die Einlagerung von Talk gegeben.

Das Resultat der Analyse ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

A. 1·0956 Grm. Substanz gaben mit kohlensaurem Natronkali, nach der Methode von L. Sipöcz aufgeschlossen, 0·0199 Grm. Wasser; 0·6389 Grm. Kieselsäure; 0·0034 Grm. Eisenoxyd; 0·0089 Grm. Thonerde; 0·1497 Grm. Kalk; 0·7530 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 0·2713 Grm. Magnesia.

B. 1·0210 Grm. Substanz mit kohlensaurem Natronkali, nach der Methode wie in *A* aufgeschlossen, gaben 0·0194 Grm. Wasser; 0·5976 Grm. Kieselsäure; 0·0030 Grm. Eisenoxyd; 0·0032 Grm. Thonerde; 0·1391 Grm. Kalk; 0·7030 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 0·2533 Grm. Magnesia.

Auf Fluor und auf Alkalien wurde nicht untersucht.

Ich muss hier erwähnen, dass bei beiden Analysen die Substanz vor der Aufschliessung 5 Stunden lang bei einer zwischen 130°—140° C. schwankenden Temperatur getrocknet wurde.

Nach Umwandlung der gefundenen Mengen des Eisenoxydes in Eisenoxydul, welche ich, da der Pyrit in äusserst minimaler Menge beobachtet wurde, und mir auch eine Probe auf Schwefel kein Resultat gab, nicht auf solchen umrechnen will, erhält man aus den angeführten Quantitäten folgende Percentzahlen für die Analyse:

	A	*B*	Mittel
Kieselsäure	58·31	58·49	58·40
Thonerde	0.81	0·31	0·56
Eisenoxydul	0·27	0·26	0·26
Kalk	13·66	13·61	13·63
Magnesia	24·85	24·79	24·82
Wasser	1·81	1·89	1·85
	99·71	99·35	99·52.

Das specifische Gewicht wurde mit Anwendung von 2·8303 Substanz bei 26° C. zu 3·027 gefunden.

Wenn für die gefundenen Mengen Eisenoxydul die äquivalenten Mengen Magnesia in die Analysen eingeführt und diese Analysen auf 100 gerechnet werden, so ergeben sich als Mittel aus den reducirten Analysen die unter I *r* angeführten Zahlen:

	I *r* Mittel
Kieselsäure	58·74
Thonerde	0·58
Kalk	13·71
Magnesia	25·11
Wasser	1·86
	100·00.

Aus diesem Mittelwerthe der beiden Analysen berechnet sich folgendes Verbindungsverhältniss:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O
9·79	0·05	2·44	6·27	1·03.

Bei Vernachlässigung der geringen Menge Thonerde führt das gefundene Verbindungsverhältniss auf folgende Formel:

$$20SiO_2 . 5CaO . 13MgO . 2H_2O.$$

Wenn man die percentischen Zahlen, welche dieser Formel entsprechen, mit den gefundenen Zahlen der reducirten Analyse vergleicht, so zeigt sich folgende nahe Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch:

	Rechnung	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	58·94	58·74	+0·20
Kalk	13·75	13·71	—0·04
Magnesia	25·54	25·11	—0·43
Wasser	1·77	1·86	+0·09.

Da zwischen Säure und Basis ein gleiches Atomverhältniss besteht, so könnte der Tremolith als eine Mischung aus drei Verbindungen in folgendem Verhältnisse angesehen werden:

$$\left.\begin{matrix} 5CaSiO_3 \\ 13MgSiO_3 \\ 2H_2SiO_3 \end{matrix}\right\}.$$

Doch ist in dieser Form die Zusammensetzung des untersuchten Tremolith nicht richtig dargestellt. Es wurde nämlich weiter oben mitgetheilt, dass die Tremolithkrystalle einen Fremdkörper einschliessen, dessen Eigenschaften ihn als Talk kennzeichnen. Dass diese Beimengung nun wirklich Talk ist, wird auch durch die Analyse bestätigt. Nimmt man zur Berechnung der dem Tremolith beigemischten Talkmenge, die jetzt für den Talk allgemein adoptirte Formel $Si_4Mg_3H_2O_{12}$ an, so ergibt sich, wenn man der Berechnung den ganzen Wassergehalt der Analyse unterlegt, dass der untersuchte Tremolith nur aus 3 Theilen Tremolith und aus 2 Theilen Talk besteht.

Dieses Ergebniss bestätigen folgende Zahlen:

	Analyse	3 Tr. + 2 Talk	± Differenz
Kieselsäure	58·74	58·98	—0·24
Kalk	13·71	14·11	+0·40
Magnesia	25·11	25·01	+0·10
Wasser	1·86	1·90	—0·04.

Drücken wir dieses Verhältniss in den Percentzahlen der Analyse aus, so sind 60·36% Tremolith 39·06% Talk beigemengt, wobei der sich ergebende Rest durch 0·58% Thonerde gedeckt erscheint.

Zerlegen wir nun die obige Formel diesen Ergebnissen gemäss in ihre entsprechenden Bestandtheile, so erhält man folgenden Ausdruck für den untersuchten Tremolith:

$$\left\{\begin{array}{l} 3\left\{\begin{array}{l} 5\,CaSiO_3 \\ 7\,MgSiO_3 \end{array}\right. \\ 2\left\{\ Mg_6H_4Si_8O_{24}, \right. \end{array}\right.$$

oder für den reinen Tremolith:

$$\left.\begin{array}{l} 4\,CaSiO_3 \\ 5\,MgSiO_3 \end{array}\right\}.$$

Obgleich Beobachtung und Rechnung diese Auslegung der Analyse befürworten, bleibt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass vorstehende Formel eine Änderung erfahren muss, wenn man die Einwendung als giltig anerkennt, dass es etwas unwahrscheinlich sei, unter 3 Theilen Tremolith 2 Theile Talk fast gänzlich der Beobachtung entzogen zu sehen. Sollte also der hohe Talkgehalt aus physikalischen Ursachen geleugnet werden, so müsste ein proportionaler Theil des Wasserstoffes vorläufig ebenso wie bei anderen Amphibolen zur Bildung eines dem Kalk- und Magnesiasilicate gleichatomigen Kieselsäurehydrates verwendet werden. Bei dieser Voraussetzung ist für den reinen Tremolith folgende allgemeine Formel anzunehmen:

$$\left.\begin{array}{l} CaSiO_3 \\ MgSiO_3 \\ H_2SiO_3 \end{array}\right\}.$$

Als ich meine Untersuchungen über den Tremolith in der vorliegenden Form abgeschlossen hatte, fand ich in der Abhandlung über die Augitarten von H. Rose[1] die Bemerkung über den 3·11percentigen Wassergehalt eines Sahlit, auf welche Stelle

[1] Schweigg. Journ. 1822, Bd. 35, S. 106.

jener Abhandlung wohl auch Tschermak sich in seiner Arbeit bezieht, wo er die Abweichungen, welche sich bei der Berechnung der Minerale aus der Diopsidreihe ergeben, durch Aufnahme von Wasser erklärt, wodurch die betreffenden Minerale Kalk verlieren und Talk gebildet wird. Rose hatte nämlich bei der Analyse eines Sahlit gefunden, dass die Analyse nur in dem Falle die Formel eines Bisilicates ($R''O . SiO_2$) gibt, wenn der Wassergehalt in Rechnung genommen wird. Da er aber keinen Grund fand, hier ein Kieselsäurehydrat anzunehmen, prüfte er den Sahlit mittelst Glühen in gedeckten Gefässen auf Speckstein oder Serpentin. Das Ergebniss dieser Untersuchung theilt er nun auf Seite 106 der citirten Abhandlung im folgenden Satze mit: „Da Speckstein und sowie auch gewöhnlicher Serpentin dicht neben Sahlit in grosser Menge vorkommen, so sieht man leicht ein, dass diese untersuchten Sahlite nichts anderes sind als Pyroxene, d. h. Bisilicate von Kalk- und Talkerde mit variirender Einmengung von Speckstein oder edlen Serpentin".

Ich habe diesen Satz hier wiederholt, weil er uns belehrt, dass Rose schon im Jahre 1822 die richtige Vorstellung über die Rolle des Wassers in einer Augitart sich gebildet hatte. Es erscheint nach solchen bestimmten Mittheilungen Rose's daher gewiss befremdlich, dass Rammelsberg gelegentlich der eigenen zahlreichen Untersuchungen an den Augiten und Hornblenden folgenden Satz niederschrieb:[1] „Der Glühverlust ist der, den das grobe Pulver in mässiger Rothglühhitze erleidet, wobei es äusserlich sich nicht verändert. Es beträgt $^1/_4$ bis 1 Percent und besteht wohl nur in hygroskopischer Feuchtigkeit."

Die Umwandlung der thonerdefreien Augite und Hornblenden in Talk ist durch zahlreiche Beobachtungen bestätigt. Im vorliegenden Falle möchte ich mich jedoch nur bedingungsweise zu der Ansicht bekennen, dass der Talkgehalt des analysirten Tremolith aus der Veränderung des Letzteren hervorgegangen sei. Ich halte hier den Talk für eine gleichzeitige Bildung und nehme an, dass die ausgezeichnete Spaltbarkeit durch die Einschaltung äusserst dünner Talklamellen nach dem Prisma zwischen die Tremolithsubstanz bedingt ist.

[1] Pogg. Ann. 1858, Bd. 103, S. 440.

Strahlstein.

Die chemische und mineralogische Untersuchung von Strahlsteinkrystallen und dichten Varietäten derselben (Nephrit) habe ich bereits früher mitgetheilt.[1] Hier soll nur die Discussion der Analysen, welche ich damals absichtlich unterliess, nachgeholt werden.

Strahlsteinkryställchen aus dem Nephrit. Die Analyse hatte für diese Strahlsteinkryställchen folgende Zusammensetzung ergeben:

Kieselsäure	56·55
Thonerde	0·21
Eisenoxydul	6·21
Kalk	13·60
Magnesia	19·78
Wasser	2·81
	99·16.

Specifisches Gewicht = 3·0895.

Wird die geringe Menge Thonerde vernachlässigt, für das Eisenoxydul die äquivalente Menge Magnesia genommen und die Analyse auf 100 gerechnet, so erhält man für die reducirte Analyse folgende Percentzahlen:

Kieselsäure	58·79
Kalk	14·14
Magnesia	24·15
Wasser	2·91.

Diesen Zahlen entspricht das Verbindungsverhältniss:

SiO_2	CaO	MgO	H_2O
9·79	2·52	6·03	1·62,

woraus sich folgende Formel ableitet:

$$20SiO_2 . 5CaO . 12MgO . 3H_2O.$$

[1] Sitzber. der Wiener Akad. 1879, I. Abth. Juli-Heft.

Vergleicht man die percentischen Zahlen dieser Formel mit den Zahlen der Analyse, so zeigt sich folgende nahe Übereinstimmung:

	Rechnung	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	59·52	58·79	—0·73
Kalk	13·89	14·14	+0·25
Magnesia	23·81	24·15	+0·34
Wasser	2·78	2·92	+0·14.

Versucht man die Rechnung in der Voraussetzung zu führen, dass der gesammte Wassergehalt beigemengtem Talke angehöre, so müsste die Talkmenge 61·34% ausmachen. Ein solch hoher Percentgehalt kann aber nicht zugestanden werden und ausserdem gibt der Rest von 38·66% kein Bisilicat. Nimmt man dagegen zwischen beiden Theilen das gleiche Molecularverhältniss wie bei dem Tremolith 2 : 3 an, so zeigt sich zwischen Rechnung und Versuch folgende Annäherung:

	2Ta+3Tr	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	58·98	58·79	—0·19
Kalk	14·11	14·14	+0·03
Magnesia	25·01	24·15	—0·86
Wasser	1·90	2·92	+1·02.

Wenn man in Erwägung nimmt, dass 0·21% Thonerde, wahrscheinlich auch Spuren von Alkalien, auf welche nicht geprüft wurde, in die Rechnung nicht einbezogen wurden, so kann die Übereinstimmung befriedigen. Die Annahme, dass Talk den Strahlsteinkryställchen beigemengt sei, unterstützen keine äusseren Merkmale. Nach den am Tremolith gesammelten Erfahrungen ist jedoch die Einlagerung von Talklamellen sehr wahrscheinlich gemacht. Den Wassergehalt als Folge einer Substanzveränderung anzunehmen, ist im gegebenen Falle ausgeschlossen. Stellt man nämlich die empirischen Formeln des Tremolith und des Strahlstein nebeneinander, so zeigt sich, dass der Kalkgehalt keinen Verlust erfahren hat und nur für Magnesia eine äquivalente Menge Wasser eingetreten ist. Die Constanz des Kalkgehaltes erweisen auch andere Strahlsteinanalysen. Die Entscheidung, ob Talk als Beimengung im Strahlstein anzunehmen

ist, und in welchem Molecularverhältnisse beide gemengt sind, ist sehr schwierig, weil Analysen anderer Hornblendeglieder vorläufig die Annahme eines Kieselsäurehydrates nothwendig machen.

Wenn man annimmt, dass die obige Formel in folgende Verbindungen

$$\left.\begin{array}{l} Si_4Mg_3H_2O_{12} \\ 5\,SiCaO_3 \end{array}\right\} \quad \left.\begin{array}{l} 9\,SiMgO_3 \\ 2\,SiH_2O_3 \end{array}\right\}$$

zerlegt werden müsse, so ergibt der Vergleich zwischen Rechnung und Versuch Folgendes:

	Rechnung	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	59·76	58·79	—0·97
Kalk	14·20	14·14	—0·06
Magnesia	23·05	24·15	+1·10
Wasser	2·99	2·92	—0·07.

Ursprünglich hatte ich aus der nicht reducirten Analyse der Strahlsteinkryställchen die Formel $Si_{20}Fe_2Ca_5Mg_{11}H_6O_{61}$ abgeleitet. Nach der vorstehenden Berechnung ist sowohl diese Formel als auch die für die dichten Strahlsteine angenommene Formel aufzugeben. Alle diese Formeln liessen erkennen, dass regelmässig ein Überschuss an Basen vorhanden sei, um mit der Säure Bisilicate bilden zu können. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei den Analysen des Talk. Die allgemein adoptirte Formel des Talk $Si_{20}Mg_{15}H_{10}O_{60}$ stimmt mit dem Kieselsäuregehalte der bekannten Analysen weniger gut als die Formel $Si_{20}Mg_{16}H_{10}O_{61}$. Letztere Formel wurde aus einer Analyse gerechnet, welche Scheerer an einem Talke von Tyrol ausgeführt hat. In wie weit der Wiederkehr dieses basischen Überschusses in den betreffenden Analysen ein gesetzmässiges Verhalten zu Grunde liegt, müssen neue Untersuchungen in der Talkgruppe lehren. Es ist also wohl möglich, dass ich durch die Benützung der Formel $Si_4Mg_3H_2O_{12}$ einen falschen Factor in der Rechnung verwendet habe.

Dichter Strahlstein (Nephritblock aus Neu-Seeland). Die folgende Zusammensetzung ist das Mittel aus zwei Analysen:

Kieselsäure .....57·35
Thonerde..... 0·22
Eisenoxydul ..... 5·94
Kalk .....13·47
Magnesia.....20·70
Wasser ..... 3·13.

Nach Ausschluss der kleinen Menge Thonerde und Umwandlung des Eisenoxydul in die äquivalente Menge Magnesia und Berechnung der Analyse auf 100, erhält man folgende Zahlen für die reducirte Analyse:

Kieselsäure .....58·55
Kalk .....13·75
Magnesia.....24·50
Wasser ..... 3·20.

Als Verbindungsverhältniss ergibt sich:

SiO_2	CaO	MgO	H_2O
9·75	2·45	6·12	1·77.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$20SiO_2 . 5CaO . 12MgO . 3H_2O,$$

deren Zahlen mit den Zahlen der Analyse folgende Annäherung zeigen:

	Rechnung	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	59·52	58·55	—0·97
Kalk	13·89	13·75	—0·14
Magnesia	23·81	24·50	+0·69
Wasser	2·78	3·20	+0·42.

Wird die Berechnung für ein Gemenge von 2 Theilen Talk und 3 Theilen Tremolith durchgeführt, so nähern sich die Werthe der gefundenen und berechneten Resultate wie folgt:

	2 Ta + 3 Tr	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	58·98	58·55	—0·43
Kalk	14·11	13·75	—0·36
Magnesia	25·01	24·50	—0·51
Wasser	1·90	3·20	+1·30.

Die grösste Differenz tritt auch hier ebenso wie bei den Strahlsteinkrystallen im Wassergehalte hervor.

Dichter Strahlstein (Kawa-Kawa Nephrit) aus Neuseeland. Die Analyse ergab nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	57·38
Thonerde	0·22
Eisenoxydul	3·50
Kalk	13.68
Magnesia	22·32
Kali	0·69
Wasser	2·78
	100·57.

Specifisches Gewicht = 3·031.

Für die reducirte Analyse erhält man ohne Berücksichtigung der Spuren von Thonerde und Kali folgende Zahlen:

Kieselsäure	58·49
Kalk	13·95
Magnesia	24·73
Wasser	2·83.

Das Verbindungsverhältniss ist in folgenden Zahlen ausgedrückt:

SiO_2	CaO	MgO	H_2O
9·74	2·49	6·18	1·57,

aus welchem Verhältnisse sich nachstehende Formel ergibt:

$$20SiO_2 . 5CaO . 12MgO . 3H_2O.$$

Die Zahlen dieser Formel lassen sich mit den Zahlen der Analyse folgendermassen vergleichen:

	Rechnung	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	59·52	58·49	—1·03
Kalk	13·89	13·95	+0·06
Magnesia	23·81	24·73	+0·92
Wasser	2·78	2·83	+0·05.

Führen wir auch hier wie in den vorstehenden Beispielen die Berechnung für ein Gemenge von 2 Theilen Talk und 3 Theilen Tremolith durch, so erhält man:

	2 Ta + 3 Tr	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	58.98	58·49	—0·49
Kalk	14·11	13·95	—0·16
Magnesia	25·01	24·73	—0·28
Wasser	1·90	2·83	+0·93.

Asbest aus Tyrol. Die Analyse dieses Asbestes hat Scheerer durchgeführt und nachstehende Zahlen erhalten:[1]

		Reducirte Analyse
Kieselsäure	57·50	58·36
Eisenoxydul	3·88	—
Kalk	13·42	13·62
Magnesia	23·09	25·62
Wasser	2·36	2·40
	100·25	100·—

Als Verbindungsverhältniss berechnet sich aus der reducirten Analyse Folgendes:

SiO_2	CeO	MgO	H_2O
9·72	2·43	6·40	1·33

und entspricht demselben die Formel:

$$20SiO_2 . 5CaO . 13MgO . 2H_2O.$$

Die gerechneten Werthe der Formel stehen mit den Zahlen der Analyse in folgender nahen Übereinstimmung:

	Rechnung	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	58·94	58·36	—0·58
Kalk	13·75	13·62	—0·13
Magnesia	25·54	25·62	+0·08
Wasser	1·77	2·40	+0·63.

[1] Pogg. Ann. 1851. Bd. LXXXIV. S. 383.

Die Berechnung für ein Gemenge von 2 Theilen Talk und 3 Theilen Tremolith ergibt mit den Zahlen der Analyse eine nahe Übereinstimmung:

	2Ta+3Tr	Versuch	±Differenz
Kieselsäure	58·98	58·36	—0·62
Kalk	14·11	13·62	—0·49
Magnesia	25·01	25·62	+0·61
Wasser	1·90	2·40	+0·50.

Arfvedsonit.

Das Material zur Analyse wurde einem Handstücke entnommen, welches Giesecke von Grönland mitgebracht hat; als dessen Fundort ist der „Berg Nunasornausak in der Bucht Kangerdluarsuk auf dem festen Lande unter dem 61. Gr. N.-Br." angegeben. Es ist ein massiges Stück, das sich in grosse und breitblätterige Tafeln theilen lässt und dem nur eine kleine, verworrenstängelige Krystallpartie ansitzt. Das Aussehen ist frisch; die Tafelflächen besitzen spiegelnden Glanz. Von den gewöhnlichen Begleitern des Arfvedsonit steckt nur ein haselnussgrosses Korn von Eudyalit in der krystallinischen Partie. Von fremdartigen Körpern ist ferner nur auf den Tafelflächen stellenweise ein weisser Hauch wahrzunehmen, welcher jedenfalls von aussen zwischen die Schichtflächen infiltrirt wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Chlorgehalt, den wenige Analysen ausweisen, diesem Infiltrationsproducte angehört. In zwei mikroskopischen Präparaten war keine irgendwie geartete Beimengung zu entdecken. Die physikalische Charakteristik stimmt mit den Angaben überein, welche bisher über den Arfvedsonit bekannt gemacht sind.

Das Resultat der Analyse wurde aus folgenden Bestimmungen erhalten:

I. 0·7790 Grm. Substanz bei 115° C. getrocknet gaben mit kohlensaurem Natronkali nach der Methode von Sipöcz aufgeschlossen 0·0131 Grm. Wasser; 0·3645 Grm. Kieselsäure; Eisenoxyd und Thonerde verunglückt; 0·0189 Grm. Kalk; äusserst geringe Spuren Magnesia.

II. 0·5547 Grm. bei 110° C. getrocknet gaben mit kohlensaurem Natronkali nach der Methode von Sipöcz aufgeschlossen 0·0138 Grm. Wasser; 0·2628 Grm. Kieselsäure; 0.0080 Grm. Thonerde; 0·2292 Grm. Eisenoxyd; 0·0124 Grm. Kalk; kaum sichtbare Spuren von Magnesia.

III. 1·0009 Grm. Substanz bei 108° C. getrocknet gaben mit Flusssäure aufgeschlossen 0·1807 Grm. Kalium-Natriumchloride; 0·1505 Grm. Kaliumplatinchlorid geben 0·0459 Grm. Chlorkalium oder 0·0289 Grm. Kali; 0·1348 Grm. Chlornatrium entsprechen 0·0715 Grm. Natron.

IV. 0·2896 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet verbrauchten 7·4 CC. Chamaeleonlösung à 0·010853 Grm. Eisen, entsprechend 0·103245 Grm. Eisenoxydul.
Auf Chlor wurde nicht untersucht.

Aus den vorstehenden Bestimmungen ergibt sich folgendes Resultat in Percenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel		Analyse Kobell[1]
Kieselsäure	46·79	47·37	—	—	47·08		49·27
Thonerde	—	1·44	—	—	1·44		2·00
Eisenoxyd	—	1·70	—	—	1·70		—
Eisenoxydul	—	—	—	35·65	35·65		36·12
Kalk	2·42	2·23	—	—	2·32		2·50
Kali	—	—	2·88	—	2·88		—
Natron	—	—	7·14	—	7·14		8·00
Wasser	1·68	2·48	—	—	2·08	MgO	0·42
					100·29	MnO	0·62
						Cl	0·24
							98·17

Das specifische Gewicht wurde aus zwei Versuchen im Pyknometer mit Spaltstückchen im Gewichte von 1·7350 Grm. und 1·2980 Grm. bei 16° C. gleich 3·452 und 3·455 im Mittel zu 3·4535 gefunden.

Vergleicht man vorstehende Analyse mit den Resultaten

[1] Kobell, Journ. f. pr. Chemie, 1838, Bd. 13. S. 3.

der wenigen in früherer[1] und jüngster[2] Zeit ausgeführten Analysen des Arfvedsonit, so zeigen die Bestimmungen des Eisenoxyd- und Eisenoxydulgehaltes grosse Abweichungen untereinander. Weil nun Kobell im Jahre 1838 die Zusammensetzung des Arfvedsonit, welche später,[3] wie sich jetzt ergibt, durch eine falsche Eisenoxydulbestimmung corrigirt wurde, der Wahrheit am nächsten entsprechend angegeben hat, so habe ich diese erste Analyse Kobell's, da dieselbe in der zweiten Auflage von Rammelsberg's „Mineral-Chemie" nur in der corrigirten Form erscheint, oben neben meine Analyse gestellt.

Rammelsberg und Dölter geben folgende Zahlen für die Oxydationsstufen des Eisen im Arfvedsonit an:

	Rammelsberg	Dölter	
		a	*b*
Fe_2O_3	23·75	28·15	22·83
FeO	7·80	5·35	13·95

In seine erste Analyse führte Kobell folgende Werthe für die Oxydationsstufen des Eisen ein: 14·58% Fe_2O_3 und 23·00% FeO. Diese unrichtigen Zahlen, welche der Wahrheit immerhin noch etwas näher kommen, als die von den beiden anderen Analytikern gefundenen Werthe, erhielt Kobell, weil er zur Bestimmung des Eisenoxyduls eine schlechte Methode anwendete.[4] Da man voraussetzen darf, dass Rammelsberg und Dölter geeignetes Material zur Analyse verwendet haben, so werden die grossen Differenzen, welche ihre Analysen in den Oxydationsstufen des Eisen zeigen, entweder auf den Gebrauch einer schlechten Methode oder auf eine mit wenig Vorsicht ausgeführte Eisenoxydulbestimmung zurückzuführen sein.

In sämmtlichen Analysen des Arfvedsonit wird ein kleiner Thonerdegehalt angegeben. Die constante Anwesenheit der kleinen Mengen von Thonerde kann daher nicht irgend welchen Zufälligkeiten unterliegen. Da meine Untersuchung mir den Eisenoxydgehalt ebenfalls nur in einer kleinen Menge ergab, so musste

[1] Rammelsberg, Pogg. Ann., 1858, Bd. 103, S. 306.
[2] Dölter, Zeltschr. f. Kryst., 1880, Bd. 4, S. 34,
[3] Kobell, Journ. f. pr. Chemie, 1864, Bd. 91, S. 449.
[4] Kobell, Sitzb. d. k. bayer. Akad. d. Wiss. 1864, Bd. 1, S. 74.

es mir um so schwieriger erscheinen, im Vergleiche zu den bisherigen Interpretationen der Arfvedsonitanalysen eine richtige Vorstellung über die Rolle der kleinen Mengen von Sesquioxyden zu gewinnen.

Es war mir klar, dass zur Lösung der „Thonerdefrage" ein neuer Schlüssel gefunden werden müsse. Doch stiegen während meiner Untersuchung immer neue Zweifel darüber auf, ob es mir an der Hand der neuen Analysen gelingen würde, das Räthsel aufzulösen, welches in den thonerdehaltigen Hornblenden aufgegeben war, denn die verschiedensten Relationen führten zu keinem einfachen Verbindungsgesetze. Als es fast vergeblich erschien, mittelst den angestellten Versuchen mir ein Urtheil über die Rolle der Thonerde zu bilden, war ich bereits im Begriffe, weitere Speculationen aufzugeben und die Untersuchung der Augite abzuwarten, um vielleicht von dieser Seite eine Aufklärung zu erhalten, welche auch das über die Thonerdehornblenden ausgebreitete Dunkel zerstreuen würde, als sich mir ein ebener Ausweg aufthat.

Ich habe gelegentlich der Besprechung über die Zusammensetzung des Tremolith die Ansicht ausgesprochen, dass die ausgezeichnete Spaltbarkeit desselben mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf der Einschaltung sehr dünner Talklamellen nach dem Prisma beruhe. Es lag nun sehr nahe, bei der vorzüglichen Spaltbarkeit des Arfvedsonit, der Hornblende und des Pargasit jene Mineralgruppe in Combination zu ziehen, welche durch ihre eminente Theilbarkeit und ihre genetischen Beziehungen mit den Thonerdehornblenden eine äussere und innere Verwandtschaft verräth. Ich meine die Glimmergruppe. Als ich an der Hornblende vom Vesuv zuerst die Berechnung der Analyse in diesem Sinne durchführte, erhielt ich ein Endresultat, welches in mir die Ansicht reifen liess, dass in mehreren Gliedern der Thonerdehornblenden Glimmerverbindungen die Trägerin der Thonerde sind. Nachdem die Berechnung der betreffenden Analysen bereits abgeschlossen war und ich somit auf deductivem Wege gefunden hatte, dass durchwegs beigemengte Glimmerarten die wahre Zusammensetzung dieser Hornblendeglieder verdecken, erneuerte ich meine Bemühungen, um allenfalls an anderem nicht analysirtem Materiale mit unbewaffnetem Auge erkennbare Glimmerbeimengungen aufzu-

finden. Es war mir wichtig genug die neue Ansicht, über alle Einwendungen hinwegzutragen. Was ich bei der Untersuchung der Vesuvhornblende und des Pargasit fand, werde ich mittheilen, wenn die Besprechung derselben an die Reihe kommt. An dieser Stelle will ich nur constatiren, dass es mir nach intensivem Suchen und genauer Beobachtung gelang, an einer grossen Stufe von Arfvedsonit ein minutiös kleines Häufchen lichter Glimmerblättchen zu entdecken, welches in der Masse des Arfvedsonit steckte. Es war jene Glimmervarietät, welche nach der Berechnung vorhanden sein musste, nämlich Muscovit. Nach dieser kurzen Aufklärung gehe ich zur Besprechung der Analyse selbst über.

Die Zahlen der Analyse führen auf kein einfaches Verbindungsverhältniss. Der Widerspruch löst sich jedoch auf, wenn wir mittelst jenen der Formel $Si_6Al_6K_2H_4O_{12}$ entsprechenden Zahlen aus der Analyse mit zu Grundelegung des Thonerdegehaltes und, um mich genau auf die Werthe der Analyse zu stützen, auch des auf Thonerde reducirten Eisenoxydgehaltes — den percentischen Gehalt der Glimmerverbindung herausrechnen und die hiezu verbrauchten Werthe von der Analyse in Abzug bringen. Die um das Eisenoxyd vermehrte Thonerdemenge beträgt 2·53%. Nach der obigen Formel bedürfen dieselben 2·95% Kieselsäure, 0·77% Kali und 0·29% Wasser, um miteinander 6·54% Muscovit zu bilden. Nach Abzug der zur Bildung des Glimmer verwendeten Zahlen und nach Reduction des Restes von 2·11% Kali auf Natron, und endlich Umrechnung des Analysenrestes auf 100, erhält man die reducirte Analyse:

Kieselsäure	47·73
Eisenoxydul	38·56
Kalk	2·51
Natron	9·27
Wasser	1·93
	100·—

Als Verbindungsverhältniss ergibt sich:

SiO_2	FeO	CaO	Na_2O	H_2O
7·94	5·35	0·44	1·49	1·07

für welches die folgende Formel gesetzt werden kann:

$$20\,SiO_2.\ 13\,FeO.\ CaO.\ 4\,Na_2O.\ 2\,H_2O.$$

Zwischen Rechnung und Versuch besteht eine nahe Übereinstimmung, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

	Rechnung	Versuch	± Differenz
Kieselsäure	48·46	47·73	—0·73
Eisenoxydul	37·81	38·56	+0·75
Kalk	2·26	2·51	+0·25
Natron	10·01	9·27	—0·74
Wasser	1·46	1·93	+0·47

Der reine Arfvedsonit kann demnach aus Bisilicaten zusammengesetzt gedacht werden, und zwar in folgendem Verhältnisse:

$$\left.\begin{array}{r} 13\,Fe\,SiO_3 \\ Ca\,SiO_3 \\ 4\,Na_2\,SiO_3 \\ 2\,H_2\,SiO_3 \end{array}\right\}$$

Fasst man die Zusammensetzung der ursprünglichen analysirten Substanz in einem einzigen Ausdrucke zusammen, wobei selbstverständlich die Glimmerverbindung als Beimengung gedacht werden muss, so lässt sich dieselbe folgendermassen darstellen:

$$\left.\begin{array}{r} 3\,Si_6Al_6K_2H_1O_{12} \\ 32\,SiFeO_3 \\ 2\,SiCaO_3 \\ 8\,SiNa_2O_3 \\ 3\,SiH_2O_3 \end{array}\right\}$$

Berechnet man für dieses Verbindungsverhältniss die Percentzahlen der einzelnen Bestandtheile und stellt dieselben neben die Zahlen der für diesen Vergleich reducirten Analyse, so ergibt sich folgende nahe Übereinstimmung:

	Rechnung	red. Analyse	+Differenz
Kieselsäure	48·15	47·56	—0·59
Thonerde	2·42	2·55	+0·13
Eisenoxydul	36·36	36·02	—0·34
Kalk	2·01	2·34	+0·33
Kali	0·74	0·78	+0·04
Natron	8·60	8·65	+0·05
Wasser	1·72	2·10	+0·38
	100·—	100·—	

Thonerde-Hornblende.

Zur Untersuchung wählte ich die Hornblende vom Vesuv, welche Breithaupt unter dem Namen „Syntagmatit" beschrieben und Rammelsberg analysirt hat.[1] Die von mir analysirten Krystalle bildeten Drusen und Gruppen auf einem grossen Brocken glasigen Feldspathes, der stellenweise in schönen Krystallen zur freien Entwicklung gekommen war. Die Hornblendekrystalle zeigten schwarze Farbe und besassen ausgezeichneten Glanz; ihre Gestalt combinirte sich aus den Flächen von ∞P (110) $\infty P\breve{\infty}$ (010) $P(\bar{1}11)$ oP (001) $3P3$ $(\bar{1}13)$ $\infty P\bar{\infty}$ (100). Ein mikroskopisches Präparat, vom äusseren Rande eines Krystalles herrührend, den Prismaflächen parallel geschliffen, zeigte sich tadellos rein. V. d. L. schmelzen Krystallsplitter an ihren Spitzen und Kanten leicht zu einem dunklen glasigen Köpfchen.

Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

I. 1·0852 Grm. Substanz bei 105° C. getrocknet gaben mit kohlensaurem Natronkali im Platintiegel aufgeschlossen: 0·4320 Grm. Kieselsäure; 0·2571 Grm. Eisenoxyd; 0·1550 Grm. Thonerde; 0·1165 Grm. Kalk; 0·2741 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 0·0988 Grm. Magnesia.

II. 0·5362 Grm. Substanz bei 105°C. getrocknet, mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre aufgeschlossen, verbrauchten 7·3 Cc. Chamaeleon; 1 Cc. Chamaeleon entsprach 0·0108663 Grm. Eisen, 7·3 Cc. Chamaeleon entsprechen demnach 0·101989 Grm. Eisenoxydul.

III. *a)* 1·0813 Grm. bei 105°C. getrocknete Substanz gaben nach der Methode von Sipöcz aufgeschlossen 0·0165 Grm. Wasser.

b) 1·0813 Grm. bei 105°C. getrockneter Substanz wie in III. *a)* aufgeschlossen, gaben 0·0164 Grm. Wasser.

IV. 0·8709 Grm. bei 105°C. getrockneter Substanz gaben bei der flusssauren Aufschliessung 0·0687 Grm. Chloralkalien. 0·1289 Grm. Kaliumplatinchlorid geben 0·03932 Grm. Chlorkalium entsprechend 0·0248 Grm. Kali. Dem Reste von 0·0294 Grm. Chlornatrium entsprechen 0·0155 Grm. Natron.

---

[1] Berg- und Hüttenm. Ztg., 1865, XXIV, S. 428.

Dieser direct gefundenen Zusammensetzung entsprechen folgende Percentzahlen:

	I.	II.	III.		IV.	Mittel
			a	*b*		
Kieselsäure ..	39·80	—	—	—	—	39·80
Thonerde	14·28	—	—	—	—	14·28
Eisenoxyd ...	2·56	—	—	—	—	2·56
Eisenoxydul..	—	19·02	—	—	—	19·02
Kalk	10·73	—	—	—	—	10·73
Magnesia	9·10	—	—	—	—	9·10
Kali.....	—	—	—	—	2·85	2·85
Natron	—	—	—	—	1.79	1·79
Wasser.....	—	—	1·52	1·31	—	1·42
						101·55

Das specifische Gewicht wurde aus zwei Bestimmungen im Pyknometer bei 18°C. mit 1·9860 Grm. und 1·7897 Grm. Substanz zu 3·295 und 3·300, d. i. im Mittel zu 3·298 gefunden.

Versucht man aus den Zahlen der Analyse, nachdem das Eisenoxyd auf Thonerde, das Natron auf Kali reducirt und das Ganze auf 100 gebracht worden ist, den empirischen Ausdruck für die Analyse zu berechnen, so kann man folgendes Verhältniss

$$20SiO_2.\ 5Al_2O_3.\ 8FeO.\ 6CaO.\ 7MgO.\ 2K_2O.\ 2H_2O$$

annehmen, dessen Zahlen annähernd mit der Beobachtung übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Rechnung	red. Analyse	± Differenz
Kieselsäure	38·33	39·19	+0·86
Thonerde	16·45	15·68	—0·77
Eisenoxydul	18·40	18·73	+0·33
Kalk	10·73	10·57	—0·16
Magnesia	8·94	8·96	+0·02
Kali	6·00	5·47	—0·53
Wasser	1·15	1·40	+0·25
	100·—	100·—	

Die erste Andeutung, durch die mir die richtige Auslegung der Analyse vermittelt wurde, geschah durch die Ausführung jener Rechnung, welche von der Voraussetzung ausging, dass eine Glimmerverbindung an der Constitution der Thonerdehornblende theilnehme. Der ersten Berechnung legte ich die Formel $Si_6Al_6K_2H_4O_{24}$, also des Muscovit zu Grunde. Reducirt man in der usprünglichen Analyse die Zahlen des Eisenoxydes auf Thonerde, der Magnesia auf Eisenoxydul, des Natron auf Kali, so erhält man die folgende reducirte Analyse:

Kieselsäure.....	36·57
Thonerde	14·63
Eisenoxydul	32·53
Kalk.....	9·86
Kali	5·11
Wasser	1·30
	100·—

Nimmt man an, dass der ganze Thonerdegehalt der Glimmerverbindung angehöre, und berechnet für 14·63% Thonerde den entsprechenden Werth an Kieselsäure, Kali und Wasser mittelst den Zahlen der Damouritformel heraus, so zerfällt die Analyse in folgende zwei Theile. Eine Hälfte mit 37·89% entspricht der Formel $Si_6Al_6K_2H_4O_{24}$ und die andere Hälfte mit 62·92% Normalsilicaten von Eisen und Kalk. Die Addition beider Zahlen gibt zwar nicht genau die Zahl 100, doch liegt die geringe Differenz nur darin, dass die gefundenen Mengen des Kali und des Wassers nicht genau in den auf die Thonerde gerechneten Werthen aufgehen. Wird das Molecularverhältniss der beiden Theile gleich 3:5 genommen, so decken sich Beobachtung und Rechnung in folgender befriedigenden Weise:

	Berechnet $3(Si_6Al_6K_2H_4O_{12})$ $5(R''_2SiO_4)$	Versuch:	± Differenz:
Kieselsäure	36·19	36·57	+0·38
Thonerde.....	14·50	14·63	+0·13
Eisenoxydul ...	32·41	32·53	+0·12
Kalk	10·80	9·86	—0·94
Kali.....	4·41	5·11	+0·70
Wasser	1·69	1·30	—0·39

Da dieses Resultat auf dem Wege der Deduction erhalten worden war, so war es wichtig, dieses Ergebniss auch durch directe Beobachtung zu bestätigen. Ich präparirte mir daher zum zweitenmale zwei frische Krystalle für den Dünnschliff und führte diesmal den Schnitt quer durch die Krystalle. In diesen Krystallen fanden sich nun wirkliche Einschlüsse von Glimmer, die im Kerne der Krystalle steckten. Ich muss hier bemerken, dass bei Benützung des von Tschermak aufgestellten Gliedes der Meroxenformel $Si_6Al_6K_3H_3O_{24}$ sich Rechnung und Beobachtung in einer weniger genauen Übereinstimmung befinden. Da aber den bisherigen Erfahrungen gemäss am Vesuv nur Magnesiaglimmer, welche von Tschermak sämmtlich zum Meroxen gestellt werden, beobachtet wurden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch im gegebenen Falle keine Ausnahme von der Regel vorliegt. Hiefür spricht nicht nur der mikroskopische Befund, mit Constatirung eines auffällig starken Dichroismus, sondern auch die anderweitige Betrachtung der Analyse.

Um zwischen meiner Analyse und den von Tschermak berechneten Meroxenanalysen eine übersichtliche Nebeneinanderstellung zu ermöglichen, nehme ich die folgende reducirte Analyse als Ausgangspunkt an:

Kieselsäure.....	42·75
Thonerde	17·10
Kalk.....	11·52
Magnesia	21·13
Kali.....	5·97
Wasser	1·53
	100·—

Von den in der vorstehenden Analyse angeführten Bestandtheilen ist nur der Kalk dem Meroxen fremdartig. Die erste obige Berechnung hatte schon ergeben, dass der Kalk als Normalsilicat in der Verbindung gedeutet werden könne. Bringen wir daher jenes auf die Gesammtmenge des Kalkes gerechnete Normalsilicat ($11·52\ CaO + 6·17\ SiO = 17·69\%$) von der letzteren Analyse in Abzug, so bleibt ein Analysenrest zurück, welcher nach Umrechnung auf die Zahl 100 die folgende Zusammensetzung besitzt:

Kieselsäure.....	44·44
Thonerde	20·78
Magnesia	25·67
Kali	7·25
Wasser	1·86
	100·—

Wenn man den Versuch macht, diese Zahlen zu interpretiren und es unternimmt, die einzelnen Verbindungen aufzufinden und ihr wirkliches Mengenverhältniss zu berechnen, so stellen sich diesem Unternehmen unüberwindliche Hindernisse entgegen. Nach der mikroskopischen Beobachtung ist man berechtigt, anzunehmen, dass in den mikroskopisch nicht untersuchten Krystallen die Glimmereinschlüsse nicht zahlreicher sind als in den beobachteten Krystallen. Es kann daher dem beigemengten Glimmer nur ein Bruchtheil von der gesammten Thonerdemenge der Glimmerverbindung zugetheilt werden. Ebenso lässt sich aus dem Kaligehalte die absolute Menge des Glimmer nicht feststellen. Es werden sich immer nur relativ mehrere Verhältnisse berechnen lassen, wo das Thonerdeglied des Glimmer mit Normalsilicaten gemengt erscheint.

Eine wichtige und interessante Thatsache wird jedoch durch die Zahlen der reducirten Analyse enthüllt, wenn man das einfache Resultat der Analyse mit den Zahlen der Meroxenanalysen vergleicht.

Macht man sich die Auffassung Tschermak's über die Zusammensetzung des Meroxen zueigen und nimmt jenes der vorstehenden Analyse zunächst stehende Mischungsverhältniss des Meroxen (K'_7M_6) zum Vergleiche, so muss zugegeben werden, dass die Differenzen für den vorliegenden Fall in den Werthen der einzelnen Bestandtheile sich kaum über die Fehlergrenze von einander entfernen, wie die folgende Zusammens tellung zeigt

	Meroxen K'_7M^6	Versuch	± Differenz
Kieselsäure.....	42·94	44·44	+1·50
Thonerde	19·85	20·78	+0·93
Magnesia	26·43	25·67	—0·76
Kali.....	9·05	7·25	—1·80
Wasser	1·73	1·86	+0·13

In der vorliegenden Zusammenstellung ist somit ausgesprochen, dass der um das Normalkalksilicat verminderte Theil der Hornblendeanalyse dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie eine bekannte Meroxenmischung.

Es wäre nun zu entscheiden, ob die Hornblendekrystalle durch das Zusammenwirken von Kalksilicat- und Meroxenmolekeln aufgebaut wurden. Man wird vielleicht nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass anfänglich die Tendenz zur Bildung von Meroxen vorherrschte, dass jedoch die regelmässige Entwicklung des Meroxen gestört wurde, indem Kalksilicat am Bildungsherde zu Einfluss kam und durch Zusammenkrystallisiren von Kalksilicat und Meroxen als Endproduct ein Hornblendekrystall resultirte. Ein im Dünnschliff geprüfter Krystall zeigte den bei den Hornblenden so häufigen Aufbau aus Zonen, welche substantiell gewiss etwas verschiedenartig zusammengesetzt sind und somit dieser Annahme ebenfalls nicht widersprechen. Ob diese Anschauung mit Rücksicht auf krystallographische Grundsätze anfechtbar ist, kann ich nicht erörtern, da mir jetzt die nothwendigen Untersuchungen zu einer solchen Besprechung fehlen. Ich will aber jene Beobachtung erwähnen, welche ich zumeist an Magnesiaglimmern machen konnte, dass nämlich die Gleitflächen derselben sich auf der jetzt als Basis geltenden Fläche in den bekannten Winkeln der Hornblendeprismen schneiden.

Wenn man von der vorstehenden Ansicht gänzlich absieht, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, den eingeschlossenen Meroxen für eine mechanische Beimengung zu erklären und die reine Hornblende als eine Mischung von Normalsilicaten aufzufassen, sowie ich es bei dem Pargasit gethan habe. Ein bestimmtes Mengenverhältniss lässt sich jedoch aus der Hornblendeanalyse vom Vesuv nicht berechnen.

Ältere Analysen können für diese Betrachtungen leider nicht in Rücksicht gezogen werden. Man begeht keine Irrung, wenn man bei der Mehrzahl der Analysen — abgesehen von dem unberücksichtigten Wassergehalte — die Bestimmungen der Oxydationsstufen des Eisens als unrichtig ansieht.

Thonerde-Hornblende (Pargasit).

Zur neuerlichen Untersuchung dieser Hornblende-Varietät, von der bekannt ist, dass ihr Fundort bisher auf die Insel Pargas beschränkt blieb, wurden die lauchgrünen Krystalle verwendet, welche zusammen mit Phlogopit in krystallinischem Kalke eingeschlossen waren. Das ausgesuchte Material bestand aus grösseren an der Oberfläche das charakteristische geflossene Aussehen zeigenden Krystallen. Sowohl an der Oberfläche als auf den Spalt- und Bruchflächen war keine Spur einer Veränderung wahrnehmbar. Krystalle, an welchen eine Verwachsung mit Phlogopit wahrgenommen wurde, blieben vom Untersuchungsmateriale ausgeschlossen. Im Dünnschliffe eines Krystalles beobachtete ich jedoch mit dem Mikroskope Einschlüsse von Phlogopitblättchen. Ferner muss ich annehmen, dass der auf manchen Spaltflächen deutlich hervortretende schillernde Glanz auf eine Einlagerung sehr dünner Phlogopitschüppchen zurückzuführen ist.

Bei der quantitativen Analyse wurden folgende Resultate nach dem Gewichte erhalten:

I. 1·0864 Grm. getrocknete Substanz gaben mit kohlensaurem Natronkali nach der Methode von Sipöcz aufgeschlossen 0·0095 Grm. Wasser; 0·0372 Grm. Fluorcalcium entsprechend 0·0181 Grm. Fluor.

II. 1·1925 Grm. getrocknete Substanz gaben mit kohlensaurem Natronkali im Platintiegel aufgeschlossen 0·5086 Grm. Kieselsäure; Eisenoxyd und Thonerde verunglückt; 0·184 Grm. Kalk; Magnesia nicht bestimmt.

III. 0·8130 Grm. getrocknete Substanz gaben mit kohlensaurem Natronkali im Platintiegel aufgeschlossen 0·3520 Grm. Kieselsäure; 0·1335 Grm. Thonerde; 0·0163 Grm. Eisenoxyd; 0·1204 Grm. Kalk; 0·4546 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 0·1638 Grm. Magnesia.

IV. 0·8490 Grm. getrocknete Substanz verbrauchten 0·8 Cc. der Chamaeleonlösung à 0·010853 Grm. Eisen entsprechend 0·0112 Grm. Eisenoxydul.

V. 0·8416 Grm. getrocknete Substanz gaben mit Flusssäure aufgeschlossen 0·0626 Grm. Chloralkalien entsprechend 0·0240 Grm. Kali und 0·0129 Grm. Natron.

Das Percentverhältniss der Bestandtheile ist in der Analyse folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Fluor	1·66	—	—	—	—	1·66
Kieselsäure ..	—	42·65	43·29	—	—	42·97
Thonerde	—	—	16·42	—	—	16·42
Eisenoxydul..	—	—	—	1·32	—	1·32
Kalk	—	15·18	14·81	—	—	14·99
Magnesia	—	—	20·14	—	—	20·14
Kali	—	—	—	—	2·85	2·85
Natron	—	—	—	—	1.53	1·53
Wasser.....	0·87	—	—	—	—	0·87
						102·75

Das specifische Gewicht wurde in zwei Versuchen mit 1·7938 Grm. und 1·7787 Grm. Substanz bei 17·5° C. zu 3·110 und 3·109 im Mittel gleich 3·1095 gefunden.

Reducirt man zur Vereinfachung der Rechnung hier ebenfalls das Eisenoxydul auf Magnesia, das Natron auf Kali und bringt die Analyse nach Abzug der dem Fluor äquivalenten Sauerstoffmenge von 0·70% auf 100, so ergibt sich folgende reducirte Analyse:

Fluor	1·63%
Kieselsäure. ...	42·37 „
Thonerde	16·19 „
Kalk	14·78 „
Magnesia	20·58 „
Kali	3·60 „
Wasser.....	0·85 „
	100·00%

Diese Zahlen führen auf kein einfaches Verbindungsverhältniss, welches den Zahlen der Analyse hinreichend nahe kommt. Wenn die Analyse richtig ist, so kann das Verbindungsverhältniss bei der Frische des angewandten Materiales durch eine eingetretene Veränderung nicht verdunkelt sein, vielmehr wird man mit der grössten Wahrscheinlichkeit vermuthen dürfen, dass ein fremder Mineraleinschluss das einfache Verhältniss

zwischen den Analysenbestandtheilen verschiebe und complicire. Als fremdartige Beimengung wurden nun, wie ich schon oben mittheilte, Einschlüsse von Phlogopit constatirt. Dafür dass das Verbindungsverhältniss durch die Beimengung von Phlogopit gestört ist, lässt sich der Beweis auch durch die Analyse herbeibringen, welchen ich etwas weiter unten ausführen werde und bis dahin will ich nur bemerken, dass durch diese Erkenntniss unsere bisherige unbestimmte Anschauung über die Zusammensetzung des Pargasit sich sehr vereinfacht, indem für das Fluor, dessen Gegenwart in den Analysen die Schwierigkeiten zur Auffindung der constituirenden Verbindungen vermehrfachte und Irrungen hervorrief, die richtige Rolle gefunden ist, in welcher dasselbe als regelmässiger Begleiter in den Pargasitanalysen auftritt. Aus diesem Ergebnisse wird man mit Recht den weiteren Schluss folgern, dass in der Regel eine Glimmerverbindung die Trägerin der in den verschiedenen Hornblenden ausgewiesenen Spuren von Fluor ist, so dass hiedurch mit ziemlicher Gewissheit die Bedeutung des Fluor in den Hornblendeanalysen aufgedeckt erscheint.

Um die gesammte Menge der dem Phlogopit zugehörigen Verbindungen aus der Analyse abzuscheiden, nehme ich jene Zahlen zur Berechnung der Phlogopitmenge, welche Tschermak für die von Ludwig am Phlogopit von Pargas ausgeführte Analyse berechnet hat.

Als Ausgangspunkt für die percentische Berechnung des Phlogopitgehaltes ist im vorliegenden Falle das Kali geeignet, da die quantitative Bestimmung desselben immerhin genauere Zahlen erwarten lässt, als diejenige des Fluor. Alle übrigen Bestandtheile können der Rechnung nicht zu Grunde gelegt werden. Den gefundenen 3·60 Percent Kali entsprechen also, bei Unterlegung der von Tschermak aus der Ludwig'schen Phlogopitanalyse gerechneten Zahlen, 15·58 Percent Kieselsäure, 4·97 Percent Thonerde, 10·07 Percent Magnesia, 0·21 Percent Wasser und 1·51 Percent Fluor. Vom Fluor bliebe somit ein Rest von 0·12 Percent zur Verfügung, dessen Vernachlässigung jedoch aus analytischen Gründen zu keinem Widerspruche berechtigt. Die Gesammtsumme würde demnach für den beigemengten Phlogopit 35·91 Percent betragen.

Versucht man nun ferner den Rest der Analyse weiter in seine Verbindungen zu zerlegen, so ergibt sich als Resultat, dass der reine Pargasit aus normalen Silicaten besteht. Die Bestandtheile des Analysenrestes fügen sich nämlich folgendermassen zu normalen Silicaten einander: Es beanspruchen 11·22 Percent Thonerde 9·75 Percent Kieselsäure; 14·78 Percent Kalkerde verlangen 7·91 Percent Kieselsäure; 10·54 Percent Magnesia verlangen 7.90 Percent Kieselsäure und der Rest von 1·23 Percent Kieselsäure verlangt 0·43 Percent Wasser. Bis auf den Entgang von 0·09 Percent Wasser — ein Fehler von minimaler Kleinheit, der ohne Bedenken nachgesehen werden kann — decken sich bei der Annahme von Normalsilicaten die gefundenen Werthe der von Phlogopit substrahirten Analyse vollständig.

Das Resultat der Analyse kann daher folgendermassen ausgedrückt werden:

Phlogopit	35·91	Percent
$Si_3Al_4O_{12}$	20·97	„
$SiCa_2O_4$	22·69	„
$SiMg_2O_4$	18·44	„
SiH_4O_4	1·96	„
	99·97	Percent

Die hohe Percentzahl des Phlogopit spricht dafür, dass derselbe in einer äussert feinen Vertheilung dem Pargasit eingelagert st. Das aber der Phlogopit wirklich etwas über $^1/_3$ des analysirten Pargasit ausmacht, muss auch daraus entnommen werden, das die auf den Kaligehalt gerechnete Fluormenge darin ziemlich genau aufgeht und kein zwingender Grund vorliegt, das Fluor eventuell z. Th. einer andern unbekannten Fluorverbindung als dem Phlogopit zuzutheilen.

Nach Abzug der dem Phlogopit entsprechenden Zahlen von der Analyse erhält man einen Rest, welcher auf 100 gerechnet, im Folgenden die wahre Zusammensetzung des Pargasit darstellt.

Kieselsäure	41·87
Thonerde	17·55
Kalk	23·10
Magnesia	16·48
Wasser	1·00
	100·00

Aus diesen Zahlen lässt sich folgendes Verhältniss für die einzelnen Verbindungen berechnen:

$$8\ Si_3Al_4O_{12}$$
$$9\ SiCa_2O_4$$
$$7\ SiMg_2O_4$$
$$SiH_4O_4$$

Die um den Phlogopithgehalt verminderte Analyse zeigt mit den für das vorstehende Verhältniss berechneten Zahlen folgenden befriedigenden Grad der Übereinstimmung:

	Beobachtung	Rechnung	± Differenz
Kieselsäure	41·87	41·98	—0·11
Thonerde	17·55	17·07	+0·48
Kalk	23·10	23·47	—0·37
Magnesia	16·48	15·99	+0·49
Wasser	1·00	1·49	—0·49

Der vorstehenden Untersuchung gemäss ist der Pargasit von Pargas eine Mischung von Normalsilicaten. Gleichzeitig gebildeter Phlogopit scheint eine wesentliche Beimengung desselben auszumachen.

Glaucophan.

Der Glaucophan von Zermatt (Wallis) wurde zum erstenmale von C. Bodewig[1] untersucht. Bei der Durchführung der Analyse unterliess derselbe leider die Bestimmung des Wassergehaltes, welcher Mangel an der gelieferten Analyse jetzt umso mehr empfindlich ist, da Bodewig ein besseres Analysenmaterial vorgelegen zu haben scheint, als ich es vom Zermatter Glaucophanvorkommen erhalten konnte. Die Mangelhaftigkeit des angewendeten Materiales ist durch die Constatirung von Glimmerbeimengungen und durch Neubildungen, die auf Sprüngen und Rissen im Glaucophan vorhanden sind, nachweisbar. Sehr deutlich tritt der Einfluss der fremdartigen Körper auch in dem Resultate der Analyse in Erscheinung, da sich eine einfache

[1] Pogg. Ann. 1876, Bd. 158, S. 224.

empirische Formel nicht aufstellen lässt. Die zur Analyse verwendeten, nach der prismatischen Zone entwickelten (∞P, $\infty P\infty$, $\infty P\breve{\infty}$) ohne Terminalflächen ausgebildeten Krystalle wurden einem Handstücke entnommen, welches den Glaucophan fast gänzlich von Paragonit eingehüllt zeigte. Sonst waren als Begleiter noch gelber dolomitischer körniger Kalk, etwas Quarz und sehr geringe Mengen von Granat zu bemerken. Zur Analyse war das Material selbstverständlich so viel als möglich gut ausgesucht.

Als Resultat der Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung:

I. 0·9134 Grm. bei 103° C. getrockneter Substanz gaben 0·5375 Grm. Kieselsäure; 0·0594 Grm. Eisenoxyd; 0·1175 Grm. Thonerde; 0·0215 Grm. Kalk; 0·3544 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 0·1280 Grm. Magnesia.

II. 0·7095 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·4164 Grm. Kieselsäure; 0·0454 Grm. Eisenoxyd; 0·0931 Grm. Thonerde; 0·0132 Grm. Kalk; Magnesia nicht bestimmt.

III. 0·9691 Grm. bei 103° C. getrockneter Substanz gaben 0·1179 Grm. Chlornatrium entsprechend 0·06248 Grm. Natron.

IV. 1·0205 Grm. Substanz nach der Methode von Sipöcz aufgeschlossen gaben 0·0259 Grm. Wasser.

V. 0·5015 Grm. Substanz verbrauchten 2·1 Cctm. Chamaeleon; 1 Cctm. Chamaeleon entsprach 0·010853 Grm. Eisen; demnach entsprechen 2·1 Cctm. Chamaeleon 0·0228013 Eisen oder 0·0293 Grm. Eisenoxydul.

Die Untersuchung auf Fluor ergab kein Resultat. Aus diesem Ergebnisse berechnet sich folgende percentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kieselsäure . .	58·84	58·69	—	—	—	58·76
Thonerde	12·86	13·12	—	—	—	12·99
Eisenoxydul .	—	—	—	—	5·84	5·84
Kalk	2·35	1·86	—	—	—	2·10
Magnesia	14·01	—	—	—	—	14·01
Natron	—	—	6·45	—	—	6·45
Wasser	—	—	—	2·54	—	2·54
						102·69

Das specifische Gewicht wurde aus zwei Bestimmungen mit 1·3431 Grm. und 1·3184 Grm. Substanz im Pyknometer bei 16°C. zu 3.0469 und 3·0462 im Mittel gleich 3·0465 gefunden.

Nehmen wir auch hier eine Umrechnung des Eisenoxydulgehaltes auf Magnesia vor und berechnen die Analyse auf 100, so ergibt sich folgende reducirte Analyse:

Kieselsäure	58·71
Thonerde	12·98
Kalk	9·10
Magnesia	17·23
Natron	6·44
Wasser	2·54
	100·00

Die vorstehende Analyse lässt sich durch einen einfachen empirischen Ausdruck nicht darstellen. Wenn irgend ein bei der Ausführung der Analyse gemachter mir aber unbewusster Fehler hieran theilweise Mitschuld trüge, worauf die etwas hohe Percentsumme der Analyse deuten würde, so kann doch mit Sicherheit angenommen werden, dass hauptsächlich beigemengter Paragonit und fremdartige Verbindungen, die auf quer durch die Krystalle setzenden Rissen nachweisbar waren, die Aufstellung einer genauen empirischen Formel verhindern. Der relativ hohe Wassergehalt darf ebenfalls als Zeichen dafür genommen werden dass wasserhaltige Verbindungen als Beimengung im Glaucophan eingeschlossen sind. Die Quantität des beigemengten Paragonit kann jedoch im gegebenen Falle nicht bestimmt werden. Wenn es daher bei den gegebenen Umständen immerhin schwierig ist, für den analysirten Glaucophan einen bestimmten Ausdruck zu formuliren, so ist gegen die Annahme dennoch keine unanfechtbare Einsprache zu erheben, dass Bisilicate den Glaucophan zusammensetzen.

Werden die fremden Beimengungen nicht berücksichtigt, und versucht man aus den gefundenen Zahlen der Analyse zu berechnen, wie viel Kieselsäure die Basen zur Bildung eines Bisilicates bedürfen, so erhält man:

12·98	Percent	Al_2O_3	brauchen	22·63	Percent	SiO_2.
2·10	„	CaO	„	2·25	„	„
17·23	„	MgO	„	2·84	„	„
6·44	„	Na_2O	„	6·03	.	„
0·57	„	H_2O	„	1·91	„	„

Zum Schlusse wurde für den nach Thonerde, Kalk, Magnesia, und Natron erübrigten Rest von 1·91% Kieselsäure die entsprechende Menge Wasser gerechnet. Nach der vorgenommenen Vertheilung der einzelnen Bestandtheile zu Bisilicaten ergibt sich somit ein Überschuss von 1·97% Wasser.

Bei der Zerlegung der Analyse zu Bisilicaten war nach den gemachten Beobachtungen eine Differenz bestimmt zu erwarten. Bei den obwaltenden Umständen glaube ich entschieden die Ansicht vertreten zu müssen, dass der Glaucophan aus Bisilicaten bestehe, indem nicht nur eine Annäherung für dieses Verhältniss aus der obigen Vertheilung der Bestandtheile ersichtlich ist, welche trotz verschiedenen Einflüssen nicht gänzlich verwischt ist, sondern auch nach den bei dem Tremolith und Arfvedsonit gemachten Erfahrungen und nach den von anderen am Glaucophan ausgeführten Untersuchungen.

Dieselben Resultate erhielten nämlich Luedecke[1] gelegentlich der Untersuchung des Glaucophan von der Insel Syra und Bodewig bei der Untersuchung des Glaucophan von Zermatt. Nach meiner Analyse wäre aber entgegen den bisher bekannten Untersuchungen auch im Glaucophan ebenso wie bei dem Arfvedsonit SiH_2O_3 als ein Verbindungsglied in die Formel aufzunehmen. Der allgemeine Ausdruck für die Zusammensetzung des Glaucophan wäre demnach durch folgendes Schema darzustellen, dessen einzelne Verbindungen sich nach verschiedenen Verhältnissen zu mischen vermögen.

$Si_3Al_2\ O_9$
$Si\ Ca\ O_3$
$Si\ Mg\ O_3$
$Si\ Na_2O_3$
$Si\ H_2\ O_3$.

[1] Luedecke, Zeitsch. d. deutsch. geol. Ges., 1876, Bd. 28, S. 248.

Über das Basensäureverhältniss im Blutserum und andern thierischen Flüssigkeiten.

Ein Beitrag zur Lehre von der Secretbildung.

Von **Richard Maly** in Graz,
correspondirendem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1882.)

In meiner Abhandlung: „Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums“ [1] habe ich die chemischen Processe bezeichnet, auf welche wahrscheinlich die Bildung des sauren Harns und des sauren Magensaftes aus dem Materiale des für sich alkalisch reagirenden Blutes zurückzuführen ist, und eine Reihe von Versuchen beschrieben, bei welchen durch die Aufeinanderwirkung von, im Blute vorfindlichen, neutral oder alkalisch reagirenden Substanzen, auch ausserhalb des Organismus sauer reagirende Flüssigkeiten erhalten werden können.

Ich habe ferner in dieser Arbeit das Blut selbst als eine zwar auf Lakmus alkalisch reagirende, aber theoretisch saure Flüssigkeit bezeichnet und folgende Überlegungen damals dafür vorgebracht.

1. Das Blut enthält trotz der alkalischen Reaction sauer reagirende Salze; am verständlichsten ist das Vorkommen von saurem Monophosphat NaH_2PO_4, denn dieses bildet sich, wenn eine Lösung von Dinatriumphosphat mit Kohlensäure zusammenkommt.

2. Die im Blute vorhandenen alkalisch reagirenden Substanzen, das Dinatriumphosphat und das Natriumbicarbonat, sind theoretisch saure Salze, denn sie enthalten noch je ein

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissenschaften, Wien 1877.

intactes Hydroxyl, das noch einer Substitution durch Metall fähig ist, also noch Säurewirkungen auszuüben vermag.

3. Im Blute wachsen fortwährend durch die Oxydationsprocesse Säuren zu, sowohl organische als anorganische, obenan Kohlensäure, dann Schwefelsäure, Phosphorsäure und die intermediären Säuren, Hippursäure, Harnsäure etc.

4. Die gegenseitige Vertheilung von Säuren und Basen im Blute ist wie in jeder anderen Flüssigkeit, die von beiden Gruppen mehrere Repräsentanten enthält, höchst complicirt, und soferne nur eine Säure nachweisbar im freien Zustande vorhanden ist (Kohlensäure), so müssen sich neben den mannigfaltigsten neutralen wenigstens in kleinen Mengen, auch, zahlreiche saure Körper vorfinden, gleichzeitig und nebeneinander. Alkalische Substanzen befinden sich im Blute nur im empirischen Sinne in Bezug auf die Farbänderungen der Pigmente, theoretisch alkalische Substanzen sind darin nicht enthalten und können darin nicht enthalten sein.

5. Endlich habe ich gezeigt, dass die Säuren und die sauren Salze ein grösseres Diffusionsvermögen als die neutralen Substanzen besitzen, und behauptet, dass desshalb aus einem Gemisch von Salzen und Säuren, wie dies beim Blute der Fall ist, vorwiegend und leichter die sauren Moleküle werden abdiffundiren müssen, und dass um so grösser der Unterschied im durchgegangenen Theile zu der Mutterflüssigkeit sein wird, je vollkommener die Diffusionseinrichtung gestaltet ist.

Diese Sätze zusammen enthalten eine Theorie der Secretion, d. h. eine Erklärung über die Möglichkeit der Bildung sauer reagirender Drüsensäfte aus dem Blute durch den Vorgang der Diffusion.

Seit den fünf Jahren, als die nähere Ausführung meiner Theorie bekannt geworden ist, hat dieselbe häufig eine anerkennende Aufnahme gefunden; dass dies aber nicht ausnahmslos der Fall war, will ich gerne der Einsicht zu Gute halten, mit der man mir den naheliegenden Einwand machen kann, dass die Theorie einseitig sei, dass sie ausschliesslich eine Erklärung für die Bildung saurer Secrete, nicht auch für die alkalisch reagirenden enthalte. Hierin hat man mit Recht einen Widerspruch gesehen,

der entweder aufgeklärt werden muss, oder der die Theorie hinfällig macht, wenn sich eine einheitliche Deutung nicht finden lässt.

Ich will hier an eines der massgebendsten Werke anknüpfen, an die Bearbeitung der Lehre von den Absonderungsvorgängen durch R. Heidenhain im 5. Bande von Hermann's Handbuch der Physiologie.

Nachdem daselbst gelegentlich der Besprechung der Magensäurebildung die Angaben und Versuche über die Zersetzung der Chloride zusammengestellt worden sind, fährt Heidenhain, pag. 161 und 162, in folgender Weise — ich erlaube mir den Wortlaut hier anzuführen — fort:

„An Stelle dieser, dem Stande unserer bisherigen Kenntnisse angepassten Auffassung der Entstehung freier Salzsäure im Magensafte hat Maly neuerdings eine andere Vorstellung zu setzen versucht, nach welcher es sich bei dem Auftreten der Salzsäure in dem Secrete nicht sowohl um Entstehung derselben durch den Act der Absonderung, als um Ausscheidung bereits präformirter Salzsäure aus dem Blute durch Diffusion handeln soll. Maly weist in sehr interessanter Weise nach, dass in dem Blute Bedingungen gegeben sind, um kleine Mengen Salzsäure aus den Chloriden desselben frei zu machen."

„So verlockend diese Darstellung, weil sie an Stelle hypothetischer Vorgänge klare physikalische Begriffe zu setzen trachtet, so stösst ihre Durchführung auf zahlreiche Schwierigkeiten, die ebenfalls nur durch Hypothesen zu lösen sind; es ist unter Anderem kein Grund abzusehen, wesshalb nicht alle Secrete sauer reagiren sollten, wenn es sich nur um das Abdiffundiren im Blute präformirter Salzsäure durch die Drüsenmembran handelte. Desshalb habe ich es vorläufig nicht für zweckmässig gehalten, sie in den Vordergrund zu stellen."

Indem ich meine, dass das vorwiegendste Bedenken, aber auch das einzige von principieller Bedeutung bei Heidenhain ausgesprochen worden ist, werde ich dazu übergehen, zu zeigen, dass dasselbe nicht besteht, und dass keine Hypothese nöthig ist, meine Anschauungen gegenüber der gemachten und sehr nahe liegenden Einwendung aufrecht zu halten.

Durch das Nachfolgende wird vielmehr der Nachweis geliefert werden:

I. Dass sich nicht blos durch Uberlegungen, sondern auch durch das Experiment ein Überschuss von freien Säuren gegenüber den Basen im Blute nachweisen lässt, d. h. dass das Blut eine saure Flüssigkeit ist;

II. dass ebenso nicht blos in den sogenannten sauren Secreten, sondern auch in den sogenannten alkalischen Secreten ein Überschuss von Säuren gegenüber den Basen enthalten ist, dass es mit andern Worten überhaupt nur saure und keine eigentlich alkalischen Secrete gibt.

I.

Die Titration des Blutes mit Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure etc.) bis zu einem, Lakmus nicht mehr ändernden Zustande, ist, ganz abgesehen davon, dass sich dergleichen nicht annähernd scharf ausführen lässt, eine auf unrichtigen Voraussetzungen beruhende Bestimmung. Eine acidimetrische oder alkalimetrische Titration hat den Zweck, das Quantum Säure oder Alkali in Form der Titerlösungen zu ermitteln, welches der vorliegenden aber unbekannten Menge Basis oder Säure äquivalent ist. Titrirt man Blut mit Säure, so zersetzt man dabei das darin enthaltene doppeltkohlensaure Natron, und bemüht sich, den lakmusneutralen Punkt zu finden, der dann eintreten muss, wenn aus dem Bicarbonat Kochsalz oder schwefelsaures Natrium entstanden ist:

$$\underset{\text{1 Äq. Säure}}{NaHCO_3 + HCl} = NaCl + H_2O + \underset{\text{2 Äq. Säure}}{CO_2}$$

oder:

$$\underset{\text{2 Äq. Säure}}{2NaHCO_3 + SO_4H_2} = Na_2SO_4 + 2H_2O + \underset{\text{4 Äq. Säure.}}{2CO_2}$$

Indem man aber so verfährt, treibt man auf 1 Äquivalent in Action getretene Säure 2 Äquivalente

Kohlensäure aus, während man bei der darauf folgenden Rechnung nur von 1 Äquivalent verbrauchter Säure spricht, die weggejagten 2 Äquivalente Kohlensäure aber, die doch auch zum Säurebestand des Blutes gehören, ignorirt.

Die Titration des Blutes mit Säuren gibt also nicht blos ein quantitativ, sondern auch ein principiell falsches Resultat; denn es ist einleuchtend, dass, wenn man den Alkali- + Säurebestand einer Flüssigkeit bestimmen will, man weder von der Säure, noch dem Alkali etwas verloren gehen lassen darf. Berücksichtiget man aber (wenn man zunächst nur das Natriumbicarbonat allein im Blute ins Auge fasst), dass auf 1 Äquivalent zugesetzter Säure, 2 Äquivalente vorhandener Säure weggehen, so ist klar, dass der Verbrauch von Säure zur Neutralisation des Blutes ein scheinbarer ist und dass eigentlich so viele Äquivalente Basis zur Neutralisation des Blutes nothwendig sind, als Äquivalente Säure verbraucht worden sind.

Wenn wir über den Bestand von Säuren und Basen im Blute durch Titration etwas Richtiges erfahren wollen, so darf:

1. Nichts bei der Titration verloren gehen;

2. müssen jene Salze, welche im neutralen Zustande eine abnorme Pigmentreaction zeigen, eliminirt werden. Abnorm auf Pigmente reagirende Salze sind ausser den Carbonaten noch die Phosphate der Alkalien.

Den Anforderungen an ein solches Titrationsverfahren werde ich im Folgenden gerecht werden, und die Resultate mittheilen, die damit erhalten worden sind. Ich brauchte das Verfahren für Blut oder Blutserum übrigens gar nicht erst zu erfinden, ich konnte direct nach jener Titrirmethode greifen, die ich behufs „alkalimetrischer Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate“ vor einigen Jahren zusammen mit Herrn Hinteregger ausgearbeitet und ausführlich[1] beschrieben habe.

Das Princip, welches damals angewandt wurde, um die, eine acidimetrische Bestimmung nicht zulassenden phosphorsauren Alkalien aus der Lösung wegzuschaffen, indem man sie in

[1] Fresenius, Zeitsch. analyt. Chem. XV, Heft 4.

unlösliche Verbindungen überführte, ist auch beim Blute zu gebrauchen, wobei es sich darum handelt, ausser den Phosphaten auch die in viel grösserer Menge vorhandenen Alkalicarbonate zu entfernen.

Um dies zu erreichen, hat man nur nöthig, zum Blut oder Serum zunächst verdünnte Lauge von bekanntem Gehalte in so grosser Menge hinzuzufügen, dass sie ausreichend ist, alle Phosphorsäure in neutrale Phosphate M_3PO_4 und alle Kohlensäure in neutrales Carbonat Na_2CO_3 überzuführen. Die so gebildeten Phosphate und Carbonate können aus der Lösung durch (das theoretisch und gegen Pigmente neutrale) Chlorbaryum ausgefällt werden. Das Barytsalz ist desshalb dazu am besten geeignet, weil Baryum keine basischen Salze gibt. Man hat jetzt nur mehr nöthig, zu filtriren und das Filtrat mit Säure zurückzutitriren, was scharf gelingt, weil Phosphorsäure und Kohlensäure entfernt und die vorher an sie gebunden gewesenen Basen jetzt als Chloride in Lösung sind.

Würde das Blut eine wirklich neutrale Flüssigkeit sein, so müsste man jetzt beim Zurücktitriren so viele Säure verbrauchen, als der vorher zugesetzten Lauge äquivalent ist, also z. B. 10 CC. Normalsäure, wenn man früher 10 CC. Normalalkali hinzugefügt hatte;

gebraucht man mehr Säure, als man früher Alkali zugesetzt hat, so würde dies ein Vorherrschen von Alkali in der Flüssigkeit bedeuten;

gebraucht man endlich weniger Säure, als man früher Alkali zugesetzt hat, so wird dies ein Vorherrschen von Säure in der ursprünglichen Flüssigkeit anzeigen.

Führt man nun, wie ich gethan, dieses Verfahren an irgend einer Blutserumprobe aus, so gebraucht man immer weniger Säure, als vorher Alkali hinzugefügt worden ist, was bedeutet, dass im Basensäurebestand des Blutserums die sauren Moleküle vorherrschen, d. h. dass das Blut oder das Serum eine saure Flüssigkeit ist.

Über die nähere Ausführung ist bei der Einfachheit der ganzen Manipulation nicht mehr viel zu sagen; ich habe bei den folgenden Versuchen frisches Blutserum vom Rind und vom Menschen verwendet. Es wurde in kubicirten Kölbchen ein

bestimmtes Volumen davon abgemessen, in ein zweites gleichfalls kubicirtes, aber grösseres Kölbchen gegossen, mit Wasser nachgespült, ein bestimmtes Volumen der Lauge von bekanntem Gehalte zufliessen gelassen, gemischt, mit Chlorbaryumlösung von beliebigem Gehalte versetzt und endlich mit Wasser bis zur Marke vollgefüllt. Nach mehrstündigem Stehen im kalten Raume wurde durch trockene Filter filtrirt, und ein aliquoter Theil des Filtrates zur Titration verwendet.

Waren z. B. 250 CC. Serum und 50 CC. Lauge, mit beliebig Chlorbaryumlösung und Wasser auf 500 CC. gebracht worden, so entsprachen 100 CC. des Filtrates einerseits 50 CC. frischen Serums, anderseits 10 CC. Lauge. Was weniger als 10 CC. Säure beim Rücktitriren verbraucht wurde, bedeutete das Äquivalent der in 50 CC. Serum vorhandenen freien Säuren, inclusive Kohlensäure.

Meine Säure und Lauge stimmten haarscharf zusammen, es entsprach:

1 CC. Lauge = 8·43 Mgr. Na_2O = 10·88 Mgr. NaOH,

1 CC. Säure = 9·92 Mgr. HCl.

Sie waren daher etwas stärker als $^1/_4$ Normallösungen.

Versuche mit Rindsblutserum.

Versuch 1. 100 CC. Serum wurden mit 30 CC. Lauge versetzt und mit $BaCl_2$ und Wasser auf 250 CC. gebracht. Steht etwa 15 Stunden lang bei 0° C. Der weisse Baryumsalzniederschlag wird abfiltrirt, was gut gelingt. Filtrat gelb, fast klar, nur etwas opalisirend.

a) 50 CC. davon werden mit der Säure unter Anwendung von Lakmuspapier bis zur Neutralfarbe zurücktitrirt. Verbraucht 3·8 bis 4·0 CC. Nach Zusatz von 4·1 CC. wird blaues Papier schon nach Roth hin tingirt. Da die 50 CC. Filtrat 20 CC. Serum entsprechen, und 6 CC. Lauge enthalten, so sind statt 6 CC. verbraucht worden 6·0—3·9 CC., d. h. um 2·1 CC. weniger. Die 20 CC. Serum binden also 2·1 CC. meiner Lauge = 21·76 Mgr. NaOH.

b) 100 CC. des Filtrates werden mit Phenolphtaleïn roth gefärbt und mit Säure bis zur gelben Serumfarbe titrirt. Verbraucht 6·5 CC. Säure. Da in den 100 CC. 40 CC. Serum und

12 CC. Lauge enthalten sind, so sind um 12—6·5 = 5·5 CC. Säure weniger verbraucht worden. Die 40 CC. Serum binden also 5·5 CC. der Lauge = 59·8 Mgr. NaOH.

Versuch 2. 250 CC. eines anderen Rinderblutserums werden mit 50 CC. Lauge versetzt, mit $BaCl_2$-Lösung und Wasser auf 500 CC. gebracht. Filtration nach 15stündigem Stehen in der Kälte. Filtrat opalisirend. Davon werden Proben von je 100 CC. genommen, welche 50 CC. Serum und 10 CC. zugesetzter Lauge entsprechen.

a) 100 CC. mit Säure unter Anwendung mit Lakmuspapier titrirt; verbraucht 6 CC. Also binden 50 CC. Serum noch 10—6 = 4 CC. Lauge = 43·5 Mgr. NaOH.

b) 100 CC. werden mit Phenolphtaleïn titrirt; verbraucht 4·4 CC. Säure. Daher neutralisiren 50 CC. Serum 10—4·4 = 5·5 CC. Lauge = 59·8 Mgr. NaOH.

Versuch 3. Hiezu diente wieder ein anderes Serum; das Gemisch wurde in demselben Verhältnisse wie bei Versuch 2 bereitet, enthielt also in 500 CC. 250 CC. Serum und 50 CC. Lauge.

a) 100 CC. mit Säure unter Anwendung von Liebreich'schen Gypstafeln titrirt, verbrauchten 6·8 CC. Säure statt 10 CC. Die 50 CC. Serum binden also noch 10—6·8 = 3·2 CC. Lauge = 34·8 Mgr. NaOH.

b) 100 CC. mit Phenolphtaleïn zurücktitrirt. Nachdem 4·6 CC. Säure verbraucht waren, ist die Flüssigkeit gelb wie verdünntes Serum (nicht tingirtes Controlgemisch) und auch mit Phenolphtaleïn getränktes Papier bleibt beim Betupfen farblos. Also brauchen 50 CC. Serum noch 10—4·6 = 5·4 CC. Lauge = 58·7 Mgr. NaOH.

Versuch 4. Hiezu diente ein wieder anderes Rindserum; das Gemisch war in dem Verhältnisse wie bei Versuch 2 und 3 dargestellt worden.

a) 100 CC. Filtrat entsprechend 50 CC. Serum und 10 CC. Lauge wurde unter Anwendung der Liebreich'schen Lakmusgypstafeln titrirt. Verbraucht 6·5 CC. Säure. Die 50 CC. Serum binden also noch 10—6·5 = 3·5 CC. Lauge = 38·0 Mgr. NaOH.

b) 100 CC. Filtrat werden mit Phenolphtaleïn roth gefärbt und bis zur Entfärbung titrirt. Verbraucht 4·5 CC. Säure. Die 50 CC. Serum binden also noch 10—4·5 = 5·5 CC. Lauge = 59·8 Mgr. NaOH.

Versuch mit Menschenblutserum.

Versuch 5. Der Freundlichkeit der Herren Prof. Rembold und Dr. v. Hofer verdankte ich das Blut von der Venaesection im Falle einer Pneumonie. Von dem mit einer dicken Crust. inflamm. versehenen Blutkuchen liess sich ein grosser Theil des Serums als klare, bernsteingelbe Flüssigkeit völlig frei von Blutscheiben abgiessen. Da die Menge des klaren Serum noch nicht 100 CC. betrug, so wurde so verfahren:

In ein 100 CC.-Kölbchen kam das Serum, dessen Volumen mit Lauge bis zur Marke ergänzt wurde; es waren dazu 30·3 CC. nöthig, daher betrug das Volum des Serums 69·7 CC. Der Inhalt des Kölbchens wurde dann in ein Kölbchen von 200 CC. gegossen, nachgewaschen, Chlorbaryum zugesetzt und mit Wasser zur Marke (200 CC.) ergänzt. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wurde filtrirt. Das Filtrat war klar, blassgelb. Je 50 CC. desselben entsprachen 69·7 : 4 = 17·42 CC. Serum und 7·57 CC. zugesetzter Lauge.

a) 50 CC. Filtrat mit Lakmustinctur gefärbt, verbrauchten 6·0 CC. Säure statt 7·57. Daher binden 17·4 CC. Serum 1·57 CC. Lauge = 17·3 Mgr. NaOH, oder 50 CC. Serum binden 54·4 Mgr. NaOH.

b) 50 CC. Filtrat mit Phenolphtaleïn titrirt, verbrauchen 5·2 CC. Säure statt 7·57 CC. Daher binden 17·4 CC. Serum 2·37 CC. Lauge = 25·78 Mgr. NaOH, oder 50 CC. Serum binden 74·1 Mgr. NaOH.

Die Zahlen der vorangeführten Versuche beweisen also, dass sich auch durch das Experiment das Blutserum (und daher auch das Blut) als eine Flüssigkeit erweist, welche einen Überschuss der Säuren gegenüber den Basen enthält, noch Basis binden kann und daher dem Gesammtcharakter nach sauer ist.

Dies ist das Resultat, um das es mir hauptsächlich zu thun war. Das absolute, durch die Menge des verbrauchten Titrir-alkalis ausdrückbare Quantum Säure, welches sich in der Volumeinheit Blut oder Blutserum befindet, ist natürlich schwankend nach Species und individuellem Zustand, und für meine Studien von minderem Belang. Da jedoch einige numerische Resultate gewonnen worden sind, so werde ich sie der Übersichtlichkeit halber in eine kleine Tabelle, auf je 50 CC. Serum bezogen, zusammenstellen.

Dabei ist nur noch eines zu bemerken, was die Differenz der Titrirpigmente betrifft. Die von mir oben mitgetheilten Bestimmungen sind ziemlich scharf ausführbar gewesen, so dass es sich auch bei den verwendeten verdünnten Titerflüssigkeiten höchstens um ein oder zwei Zehntel eines Cubikcentimeters handeln konnte, und wenn mehrere Proben gemacht worden sind, so stimmten sie bis auf die genannte Grösse überein. Jedoch war eine solche Zusammenstimmung nur dann der Fall, wenn dasselbe Pigment als Indicator benützt worden ist. Titrirungen von Lakmus (Papier- oder Gypsplättchen) einerseits und von Phenolphtaleïn anderseits stimmten untereinander auch bei derselben Flüssigkeit nicht überein.

Immer wurde beim Rücktitriren weniger Säure verbraucht — das Serum also mehr sauer gefunden — wenn mit Phenolphtaleïn titrirt wurde, als wenn Lakmus angewendet worden war. War unter Anwendung von Phenolphtaleïn Säure bis zum Verschwinden jedes rothen Tones hinzugesetzt, so war dies noch nicht genug, um auf Lakmuspapier oder Liebreich'schen Tafeln einen rothen Fleck zu erzeugen. Daher werde ich in der Übersicht aus den bei verschiedenen Titrirungen erhaltenen Zahlen nicht das Mittel nehmen, sondern sie nebeneinander aufführen. Man kann sich wohl kaum etwas Anderes denken, als dass beide Pigmente zu den in den Serumgemischen vorhandenen Eiweissverbindungen sich verschieden verhalten. Für die Ziele der vorliegenden Arbeit erwächst daraus kein Nachtheil oder Zweifel, im Gegentheile eine Vervollkommnung, denn, wenn auch die mit Lakmus gewonnenen Zahlen kleiner sind, als die mit Phenolphtaleïn erhaltenen, so beweist doch jede beider Reihen das Gleiche; nur die Stärke der Acidität geben beide Reihen verschieden an.

50 CC. Serum verbrauchen NaOH in Milligrammen					
Indicator	Menschenserum	Rinderblutserum			
		1.	2.	3.	4.
Mit Lakmus titrirt	54·4	54·4	43·5	34·8	38·0
Mit Phenolphtaleïn titrirt ..	74·1	74·7	59·8	58·7	59·8

Versuche mit dem Diffusat von Rindsblutserum.

Wenn das Blutserum saure Körper enthält, so muss das Diffusat, welches man erhält, wenn man Serum gegen Wasser diffundiren lässt, auch, und zwar relativ noch mehr saure Körper enthalten, da Säuren und sauere Salze leichter diffundiren als neutrale.[1]

Versuch 6. Mit 250 CC. von dem auch bei Versuch 3 verwendeten Rinderserum wurde ein 17 Ctm. im Durchmesser haltender Guttapercharingdialysator beschickt und gegen 500 CC. destillirten Wassers bei niederer Temperarur 9 Stunden lang diffundiren gelassen.

Vom Diffusat giesst man in ein 250 CC.-Kölbchen, jetzt 6 CC. Lauge, etwas Chlorbaryumlösung hinzu und ergänzt das Fehlende bis zur Marke mit weiterem Diffusat. Nach einer halben Stunde wird filtrirt und vom Filtrat 200 CC. entsprechend 4·8 CC. Lauge abgemessen. Bei der Rücktitrirung mit Säure, welche sich hier so scharf wie bei anorganischen Lösungen ausführen lässt, werden unter Anwendung von Lakmustinctur 0·8 CC. Säure verbraucht. Daher war in dem zur Bestimmung verwendeten Diffusat (etwa 190 CC.) so viel Säure, als zur Neutralisation von 4·8—0·8 = 4·0 CC. Lauge = 43·52 Mgr. NaOH nöthig ist.

Versuch 7. Das Rindsserum 4 wurde gegen das doppelte Volumen andauernd ausgekochten und frisch destillirten Wassers in mit Glasplatten sorgfältig bedeckten Dialysatoren diffundiren gelassen, von 5 Uhr Abends bis Früh.

---

[1] Siehe Fr. Hinteregger, Diffusionsursache an Lösungen sauer reagirender Salzgemische. Ber. d. chem. Ges. 1879.

Dann wurde zu 30 CC. Lauge Diffusat und Chlorbaryum (etwa 20 CC.) hinzugefügt und mit Diffusat auf 750 CC. gebracht. Nach 1 Stunde wird filtrirt.

100 CC. des Filtrates entsprechen also 4 CC. Lauge.

a) 100 CC. mit Lakmustinctur zurücktitrirt, verbrauchen 1·4 CC. Säure.

b) 100 CC. mit Phenolphtaleïn zurücktitrirt verbrauchen 1·35 CC. Säure.

Bei der Titrirung des Diffusates ist ein Unterschied bei Anwendung verschiedener Pigmente nicht mehr vorhanden. Wenn 100 CC. Filtrat 1·4 CC. Säure verbrauchen, so ist darin bereits so viel Säure enthalten, dass 4—1·4 = 2·6 CC. Lauge = 23·3 Mgr. NaOH gebunden worden sind.

Auf die 750 CC. Gemisch, die dem 15stündigen Diffusat von circa 350 CC. Serum entsprechen, rechnet sich daher ein Säuregehalt, welcher 19·5 CC. Lauge = 212 Mgr. NaOH äquivalent ist.

Diese Versuche zeigen, dass man aus Blutserum durch Diffusionseinrichtungen der einfachsten Art saure Diffusate erhalten kann.

II.

Ich gehe nun über zu den Versuchen, bei welchen dasselbe Verfahren auch auf sogenannte alkalische Secrete angewandt wurde. Als solche können Pankreassaft und Galle gelten.

Versuch 8. In Ermanglung von Pankreassecret wurde ein grosses Stück frischen Ochsenpankreas zu Brei gehackt, mit dem gleichen Volum Wasser eine halbe Stunde digerirt und durch Leinen gepresst.

Als zu 200 CC. davon 10 CC. Lauge = 108·8 Mgr. NaOH gefügt und auf 250 CC. mit Chlorbaryumlösung und Wasser verdünnt war, reagirte das nach 12stündigem Stehen abfiltrirte Gemisch noch gar nicht alkalisch, sondern nahezu neutral.

Ich gebe den Versuch, wie er gemacht ist, nicht verkennend, dass ich die Möglichkeit nicht ausschliessen kann, es sei bei dem Transporte oder bei der mechanischen Zerkleinerung bereits Bildung von etwas Säure eingetreten, die mit dem natürlichen Secrete nichts zu schaffen hat. Desshalb will ich, jedem Einwand

vorbeugend, zugestehen, dass es wünschenswerth wäre, den Versuch mit Secret selbst, und zwar mit möglichst frischem anzustellen.

Versuche mit Galle.

Von solchem Einwurfe frei, sind die folgenden mit frischer Ochsengalle angestellten Versuche; sie sind von Herrn Fr. Emich ausgeführt worden.

Versuch 9. Hiezu diente krystallisirende Rindsgalle, d. h. solche, die nach dem bekannten Verfahren Hüfner's auf Zusatz von Salzsäure und Äther (oder Benzol) zu einem Brei von Glycocholsäure erstarrt.

Die Galle färbte Lakmuspapier blau, konnte daher auch nach dem alten Verfahren direct mit Säure titrirt werden. Die dabei erhaltene Zahl ist sub *a)*, die nach dem neuen Verfahren unter Anwendung von Chlorbaryum erhaltene Zahl ist sub *b)* angegeben.

a) 25 CC. Galle für sich mit Säure titrirt, verbrauchten 13·9 Mgr. HCl; oder 50 CC. Galle brauchen 0·028 Grm. HCl.

b) 50 CC. Galle werden mit 8 CC. Lauge und Chlorbaryumlösung auf 100 CC. gebracht. Das Filtrat ist nur blassgelb gefärbt, da der Niederschlag die grösste Menge des Farbstoffes mitreisst; 50 CC. davon mit Corallin titrirt, verbrauchen 1·6 CC. Säure statt 4 CC. Daher neutralisiren 50 CC. Galle 4·8 CC. Lauge = 52 Mgr. NaOH.

Versuch 10. Hiezu diente ebenfalls frische, aber nicht krystallisirende Ochsengalle.

a) 25 CC. Galle direct mit Salzsäure titrirt, verbrauchten 18·4 Mgr. HCl; oder 50 CC. Galle brauchen 0·037 HCl.

b) 50 CC. Galle werden mit 10 CC. Lauge und Chlorbaryumlösung auf 100 CC. gebracht. Von diesem Gemisch verbrauchten 50 CC. Filtrat mit Corallin titrirt 2·15 CC. Säure statt 5 CC. Daher neutralisiren 50 CC. Galle 5·7 CC. Lauge = 62 Mgr. NaOH, d. h. die Galle übt Säurewirkungen aus.

Diffusat von Rindsgalle.

Versuch 11. Frische, vom Schlachthause bezogene, gemischte Rindsgalle wurde gegen das doppelte Volum ausgekochten

destillirten Wassers bei 0° C. durch 15 Stunden diffundiren gelassen.

Vom Diffusat, welches kaum gelblich war, wurde ein Gemisch bereitet, das 20 CC. Lauge, 30 CC. Chlorbaryumlösung und den Rest davon zu 500 CC. Diffusat enthielt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen wurde vom weissen Niederschlag filtrirt und je 200 CC. Filtrat zum Rücktitriren mit Säure genommen. Die 200 CC. entsprachen einem Gehalt von 8 CC. Lauge.

a) 200 CC. mit Lakmus blau gefärbt, brauchten zur Neutralisation 2·5 CC. Säure statt 8 CC. Das in 200 CC. enthaltene Diffusat neutralisirt daher 8—2·5 = 5·5 CC. Lauge = 59·8 Mgr. NaOH.

b) 200 CC. mit Corallin tingirt, verbrauchten zur Neutralisation 2·5 CC. Säure statt 8 CC., d. h. genau ebensoviel als bei *a)*.

Schlussbemerkung.

Die von mir vorgebrachte Ansicht und Beweisführung über die Constitution des Blutes klärt mancherlei physiologische Verhältnisse auf.

Ich möchte für diesmal nur an die im Interesse der Lehre von der Respiration so vielfach studirten Beziehungen der Kohlensäure, beim Auspumpen des Blutes, zum Blute selbst erinnern.

Ein grosser Theil solcher Bemühungen war der Analogie gewidmet, welche beim Auspumpen Blut, respective das Serum einerseits, und eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron anderseits zeigen, soferne der Procentgehalt der letzteren Lösung dem Alkaligehalte des Serums entsprach. Es hat sich aber herausgestellt, dass ein analoges Verhalten beider nicht stattfindet.

Aus der Lösung des doppeltkohlensauren Alkalis $NaHCO_3$ kann man nämlich mit einer kräftig wirkenden Gaspumpe bei 40° selbst nicht im Laufe von Tagen, viel mehr als die Hälfte der locker gebundenen Kohlensäure, also etwa ein Viertel der

gesammten Kohlensäuremenge auspumpen; Zuntz.[1] Nicht so träge verhält sich das Serum von Blut; aus ihm entweicht in der Gaspumpe die Kohlensäure zwar auch langsam, aber es bleibt zuletzt nur ein kleiner Rest gebunden, d. h. die Zersetzung findet nicht bei der Bildung von Na_2CO_3 ihre Grenze, sondern schreitet weiter vor, ganz so, wie wenn allmälig eine Säure, aber in zur vollständigen Neutralisation ungenügender Menge zugesetzt würde. Pflüger; aus Zuntz, l. c.

Aus Blut selbst konnte Setschenow 1859 fast alle Kohlensäure auspumpen, und bekannt ist der noch weiter gehende Versuch von Pflüger, bei welchem nicht nur alle Kohlensäure ausgepumpt, sondern durch das Blut auch noch weiteres, d. h. hinzugesetztes kohlensaures Natron (Soda) zersetzt wurde.

Zuntz schreibt in seiner citirten Arbeit: „Alle beobachteten Thatsachen erklären sich vollkommen, wenn wir annehmen, dass im Serum neben dem Alkali eine Säure sich findet, welche so schwach ist, dass sie nicht auf Lakmus als solche reagirt, welche aber im Vacuum die Kohlensäure aus ihren Verbindungen desshalb allmälig austreibt, weil jedes frei gewordene Kohlensäuremolekül sofort aus dem Bereiche der Reaction entfernt wird. Diese als Säure wirksame Substanz ist in so geringer Menge im Serum enthalten, dass beim Auspumpen etwas Kohlensäure gebunden bleibt. Es fragt sich nun, welches sind die Substanzen, welche im Serum und in den Blutkörperchen als schwache Säuren bei niedrigem Partialdruck die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Alkali austreiben, bei höherem ihrerseits der CO_2 Platz machen, und zwar wenigstens im Serum so vollständig, dass es bei Behandlung mit einer CO_2 fast genau so viel chemisch bindet, wie zur Umwandlung seiner sämmtlichen Alkalien in Bicarbonat erforderlich ist."

Wie man sieht, führen die Auspumpungsversuche von Serum oder von Blut und meine auf Grund weit abliegender Überlegungen unternommenen, und im Obigen mitgetheilten Versuche zu im Ganzen demselben Resultate, d. i. dem, dass das Blut Säurewirkungen ausübt, also sauer sein muss. Aber ich glaube weiter, dass meine, auf das Gesetz der Vertheilung von Säuren und Basen gegründete Auffassung erst die am Blute beobachteten Vorgänge erklärt, und dass sie die Frage, welche Substanz es ist, die die Säurewirkungen ausübt, gegenstandslos macht. Es ist dies

[1] Physiologie der Blutgase und des respiratorischen Gaswechsels. Band IV *a* von Hermann's Handbuch der Physiologie.

nicht eine einzige Säure, sondern es sind deren viele; so viel saure Körper sich überhaupt im Blute finden, so viele sind auch in kleinen, oder doch in minimalen Mengen im freien Zustande darin. Je stärker die Säure, um so weniger ist frei, um so mehr gebunden; die Hauptmasse der freien Säure ist die Kohlensäure, weil sie die schwächste ist und die einzig gasförmige. Das Abquälen nach der Suche einer sauren Substanz ist fruchtlos. Die Wirkung vertheilt sich auf alle mineralischen und organischen Substanzen, in denen durch Metalle substituirbare Wasserstoffatome (Hydroxylgruppe) enthalten sind, von der Salzsäure angefangen bis zu den Eiweisskörpern. Von den letzteren ist das erste Verdauungsproduct, das unlösliche Pepton oder Propepton eine ausgesprochene Säure, was ich in einer anderen Arbeit näher zeigen werde.

Graz, im April 1882.

Über das Verhalten der Rindsgalle zu der Hüfner'schen Reaction und einige Eigenschaften der Glycocholsäure.

Von **Friedrich Emich.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. R. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1882.)

I.

Hüfner[1] hat die interessante Beobachtung mitgetheilt, dass gewisse Rindsgallen bei Zusatz von Äther und einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure zu einem Brei von Glycocholsäure erstarren und gründete auf diese schöne Reaction eine einfache und bequeme Darstellungsweise dieser nach den Methoden von Strecker und Gorup-Besanez[2] weit umständlicher zu gewinnenden Säure.

Die Reaction schien jedoch von besonderen Umständen abzuhängen, da sie an mehreren Gallen anderer Bezugsorte nicht eintreten gesehen wurde.

Einige Jahre später gab Hüfner weitere statistische Daten über den Einfluss, welchen Geschlecht, Alter, Herkunft, Ernährungszustand und Qualität der Nahrung auf das Ausbleiben dieser Reaction äussern dürften,[3] und jüngst erschien eine Abhandlung[4] von demselben Forscher, in welcher hauptsächlich dargethan wurde, dass die, besagte Erscheinung zeigenden Gallen an Glycocholsäure relativ viel reicher sind, als jene, welche sich gegen Salzsäure und Äther indifferent verhalten.

---

[1] Journ. für prakt. Chemie. Bd. 10, pag. 267.

[2] Gmelin, Handb. 7, III, pag. 2043.

[3] Journ. für prakt. Chemie. 19, pag. 302.

[4] Daselbst, 25, pag. 97.

Im Laufe der Jahre wurde nun, wie mir Herr Prof. Maly gütigst mitgetheilt, mehrmals versucht, aus den vom hiesigen Schlachthause bezogenen Rindsgallengemengen nach Hüfner Glycocholsäure darzustellen, was jedoch nie gelang. Als der Versuch vor einiger Zeit wiederholt wurde und das Gemisch mit Äther und Salzsäure weiterhin unbeachtet stehen blieb, erschien nach acht Tagen eine krystallinische Ausscheidung in Form weisser Kügelchen, die sich noch beträchtlich vermehrten; nach zwei Wochen war die Flüssigkeit zu einem dünnen Brei geworden und durch Filtriren und Umkrystallisiren konnte eine beträchtliche Menge reiner Glycocholsäure gewonnen werden; dies gab den Anstoss zu genauerer Untersuchung der Grazer Gallen und dieser Verhältnisse überhaupt.

Bevor jedoch auf die betreffenden Einzelnheiten übergegangen wird, sei erwähnt, dass es für eine qualitative Prüfung unserer, verhältnissmässig glycocholsäurearmen Gallen nach vielen Parallelversuchen zweckmässig gefunden wurde, die betreffende Probe statt mit Äther mit Benzol zu schütteln und dies nach Zusatz von vier Volumpercenten concentrirter Salzsäure einige Male zu wiederholen.[1]

Dabei wurden folgende Fälle beobachtet:

a) Einige Gallen erstarren nach 10 bis 60 Minuten zu einem so consistenten Brei, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas ausfliesst; diese geben also die Hüfner'sche Reaction beinahe so brillant, wie die meisten Tübinger Gallen, allerdings nur beinahe, denn eine Galle, welche Herr Prof. Hüfner Herrn Prof. Maly in den Wintermonaten übermittelt hatte, erstarrte noch viel schneller zu einer weit festeren Masse.

---

[1] Die Reaction, sofern sie mit Benzol eintritt, gelingt auch meist mit Äther, jedoch mit dem ersteren in der Regel rascher, daher ich diese kleine Modification von Hüfner's Verfahren bei meinen Versuchen vorgezogen habe. (Belege dafür rückwärts.)

Ausser Benzol+Salzsäure wurden noch wirksam gefunden: Schwefelkohlenstoff+Salzsäure, Petroleumäther+Salzsäure, Petroleum+Salzsäure, Äther+Schwefelsäure. Nicht wirksam: Salzsäure allein (meistens), Salpetersäure, Essigsäure, Essigsäure+Äther, Chloroform+Salzsäure, Essigäther+Salzsäure, Amylalkohol+Salzsäure.

b) Andere Gallen zeigen die Reaction, wie sie Hüfner beschrieben hat, nicht, jedoch entstehen nach einigen Tagen weisse Kügelchen und Flocken, welche sich unter dem Mikroskope in Nadelaggregate auflösen; nach Wochen sind diese Gallen zu einem dünnen Brei von Kügelchen geworden.

c) Endlich gibt es Gallen, welche sich vollkommen indifferent verhalten, oder höchstens nach vielen Wochen oder Monaten Andeutungen einer Krystallisation zeigen.

Die Gallen einzelner Individuen verhalten sich meist nach Punkt *a)* oder *c)*, Gallengemenge verhielten sich stets nach *b)*.

Von den bis nun untersuchten Grazer Gallen gaben 50 Percent die Reaction in der ersten Stunde, 15 Percent innerhalb einer Woche, der Rest verhielt sich negativ.

Welche Rolle dem Benzol, beziehungsweise Äther bei der Reaction zukommt, kann auch ich nicht mit voller Bestimmtheit sagen; nur ist gewiss, dass, wie man im ersten Momente vielleicht zu glauben gesonnen wäre, sie nicht dazu dienen, einen die Ausfällung der Glycocholsäure verhindernden Körper aufzunehmen, denn extrahirt man schwach angesäuerte Galle wiederholt mit Benzol und destillirt es ab, so resultirt ein, anscheinend vornehmlich aus Cholesterin und Fett bestehender Rückstand, der, frischer Galle zugesetzt, deren Krystallisirfähigkeit nicht im Mindesten beeinträchtigt; vielleicht dient es nur dazu, das Zusammenfliessen der sich anfangs in Tröpfchen abscheidenden Glycocholsäure zu verhindern? Diese Annahme wird einerseits durch den Umstand unterstützt, dass Glycocholsäure in Benzol so gut wie unlöslich ist, andererseits dadurch, dass dessen Wirksamkeit nur eintritt, wenn man die angesäuerte Probe öfters damit schüttelt, also eine feine Vertheilung desselben in der Flüssigkeit bewirkt.

Ich werde nun vorerst an der Hand einer kleinen Tabelle zeigen, in welcher Menge die Abscheidung der Glycocholsäure bei unseren Gallen erfolgt; das Material hiezu wurde dadurch gewonnen, dass von 14 Rindsgallen je zwei abgemessene Proben mit Äther, beziehungsweise mit Benzol und Salzsäure behandelt wurden. Die ausgeschiedene Säure kam nach zehn Tagen auf ein

gewogenes Filter, wurde mit der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Wenngleich dieses Verfahren auf keine grosse Genauigkeit Anspruch machen kann, so gibt es doch beiläufigen Aufschluss über die Quantität der in den Gallen enthaltenen Glycocholsäure. In der folgenden Tabelle sind die Gallen geordnet nach der Raschheit des Erstarrens, indem die zuerst Erstarrende mit 1 bezeichnet ist.

Nr.	Individuum (angebl.)	Äther u. 4 Perc. Salzsäure		Benzol u. 4 Perc. Salzsäure	
		Glycocholsäure aus 100 Theilen Galle	Krystallisationszeit	Glycocholsäure aus 100 Theilen Galle	Krystallisationszeit
1	Kuh	5·5 Proc.	10 Minuten	5·8 Perc.	10 Minuten
2	„	3·8 „	3/4 Stunden	4·2 „	1/2 Stunde
3	„	2·6 „	3/4 „	3·6 „	1/2 „
4	Ochse	2·3 „	3/4 „	2·9 „	1/2 „
5	Kuh	1·6 „	2 „	2·7 „	1 1/4 „
6	„	2·0 „	2 „	2·6 „	1 „
7	„	nicht gewogen	13 Tage	1·8 „	3 Tage
8	„		Nach vielen Wochen nur wenig oder keine krystallinische Ausscheidung	1·2 „	5 „
9	Ochse			0·9 „	6 „
10	„				Nach vielen Wochen nur wenig oder keine krystallinische Ausscheidung
11	„				
12	„				
13	„				
14	„				

Aus diesen Zahlen ersehen wir Folgendes:

1. Die sich bei der Hüfner'schen Reaction abscheidende Glycocholsäuremenge steht mit der Krystallisationszeit in umgekehrtem Verhältnisse; sie schwankt bei den erstarrenden Gallen von 2 bis 5·8 Percent, bei den langsam krystallisirenden von 0·9 bis 1·8 Percent.

2. Bei Benzol und Salzsäure ist die Abscheidung reichlicher, erfolgt schneller und auch zum Theile aus jenen Gallen, die bei Anwendung von Äther nicht reagiren.

3. Die Galle von Kühen krystallisirt häufiger, als die von Ochsen, eine Beobachtung, die schon von Hüfner publicirt wurde.

II.

Behufs Auffindung von Unterschieden zwischen den in einigen Minuten erstarrenden und den gegen die Reaction vollkommen unempfindlichen Gallen wurde auf folgende Art Durchschnittsmaterial beschafft.

Es wurden vierzehn Rindsgallen separirt und signirt vom Schlachthause bezogen. Um ihre Eigenschaft, zu krystallisiren oder nicht zu krystallisiren zu erkennen, wurde von jeder Galle zunächst je eine Probe genommen und mit Benzol + Salzsäure geprüft. Es ergab sich folgendes Verhältniss:

a) Acht Gallen erstarrten in der ersten halben Stunde; sie wurden vereinigt und sollen im Folgenden als „krystallisirende Galle" bezeichnet werden.

b) Fünf andere krystallisirten nach 24 Stunden noch nicht; auch diese wurden gemischt und sollen im Folgenden als „nicht krystallisirende Galle" bezeichnet werden.[1]

Eine Galle krystallisirte nach einem Tage unvollkommen, sie wurde nicht weiter berücksichtigt.

Indem man nun die beiden Gallengemenge einer vergleichenden Prüfung unterzog, konnte man hoffen, sich von Zufälligkeiten möglichst unabhängig zu machen und allgemein giltige Durchschnittsresultate zur Aufklärung jener Momente zu erlangen, welche für das Ausbleiben oder Eintreten der Hüfner'schen Reaction von Einfluss sein möchten.

1. Dem äusseren Ansehen nach waren beide Gallengemenge vollkommen identisch; Farbe und Consistenz der Flüssigkeiten liessen keinerlei Verschiedenheiten wahrnehmen.

2. Auch das specifische Gewicht liess kaum einen Unterschied erkennen; das der krystallisirenden Galle war

[1] Ein glücklicher Zufall wollte es, dass von diesen Gallen auch nach 14 Tagen keine einzige Glycocholsäure abschied, wie sich an den anfänglich weggenommenen und stehen gelassenen Proben ergab; es waren also in der That nur „nicht krystallisirende Gallen" in diesem Gemenge enthalten.

(mittelst Areometer bestimmt) = 1·024, das der nicht krystallisirenden Galle = 1·025 bei 13° C.

3. Um zu der Lösung der Frage, ob in den nicht krystallisirenden Gallen vielleicht ein die Abscheidung der Glycocholsäure wesentlich verhindernder Körper vorhanden sei, wie Hüfner[1] vermuthet, einen weiteren Beitrag zu liefern, wurden Mischungen von krystallisirender und nicht krystallisirender Galle auf ihr Verhalten gegen Benzol + Salzsäure geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass derlei Gemenge um so langsamer krystallisirten, je reichlicher die nichtkrystallisirende Galle zugesetzt worden war, jedoch erfolgte stets eine Abscheidung der Glycocholsäure, es tritt also nur Verzögerung, nicht aber Verhinderung der Reaction ein, wie folgende kleine Tabelle beweist:

Mischungsverhältniss v. kryst. zu nicht kryst. Galle	Krystallisationszeit	Art der Ausscheidung
3 : 1	3—5 Stunden	Zuerst Kügelchen, dann Erstarrung
2 : 1	12 „	„ „ „ dicker Brei
1 : 1	24 „	„ „ „ dünner Brei
1 : 2	2 Tage	wenig Kügelchen, viel Flocken } vollkommen
1 : 3	4 „	sehr wenig Kügelchen und Flocken } dünnflüssig

Weiters wurde nicht krystallisirende Galle mit verschiedenen Mengen reinen Natriumglycocholats versetzt, wodurch man künstlich je nach den angewandten Verhältnissen langsam krystallisirende bis brillant erstarrende Gallen erhalten kann. Führt man den Versuch quantitativ aus, so krystallisirt nach Zusatz von Benzol und Salzsäure genau so viel Glycocholsäure heraus, als dem zugesetzten Glycocholat entspricht. Dies beweist zur Genüge, dass ein die Fällbarkeit der Glycocholsäure verhindernder Körper in unsern Gallen nicht enthalten ist.

[1] Journ. f. prakt. Chemie, 25, p. 97.

Der Versuch wurde auf folgende Weise durchgeführt: Der entschleimte Trockenrückstand (s. unten) der nicht krystallisirenden Galle wurde in einer kalt gesättigten Glycocholsäurelösung gelöst, mit glycocholsaurem Natrium versetzt und mit Benzol + Salzsäure vier Tage stehen gelassen; nach dieser Zeit filtrirte man auf ein gewogenes Filter, wusch mit Glycocholsäurewasser und trocknete bei 100°. Da das Filtrat (ohne Waschwasser) nach weiteren acht Tagen keine Glycocholsäure absetzte, hatte man die Gewissheit, dass die gesammte, durch die Hüfner'sche Reaction abscheidbare Säure thatsächlich auskrystallisirt war.

1·626 Grm. entschleimter Trockenrückstand und 0·1882 Grm. glycocholsaures Natrium in 20 CC. Glycocholsäurewasser gelöst, gaben mit Benzol und Salzsäure 0·1751 Grm. Glycocholsäure, verlangt werden 0·1796 Grm.

4. Der Trockenrückstand bei 105° C. betrug bei der krystallisirenden Galle 7·56%, bei der nicht krystallisirenden 8·58%. Die reichliche Menge der vorhandenen Glycocholsäure ist also jedenfalls eine mehr relative als absolute und die nicht krystallisirenden Grazer Rindsgallen sind keineswegs substanzärmer als die, die Hüfner'sche Reaction gebenden, wie dies Kolbe[1] an vielen solchen Gallen (allerdings nur nach der Menge ausgeschiedenen Kochsalzes und Taurins) constatiren konnte.

5. Analytische Bestimmungen im Trockenrückstande. Der Schleimgehalt wurde durch Behandeln des gepulverten Trockenrückstandes mit Alkohol von 95%, Sammeln auf gewogenem Filter, Einäschern und Subtraction der Asche bestimmt.

3·833 Grm. Trockenrückstand der kryst. Galle gaben 0·1775 Grm. in Alkohol unlösl. Substanz mit 0·0520 Grm. Asche = 3·2 Proc. Schleim.

2·533 Grm. Trockenrückstand der nicht kryst. Galle gaben 0·1220 Grm. in Alkohol Unlösliches mit 0·0590 Grm. Asche = 2·5 Proc. Schleim.

In Bezug auf Mucin zeigen sich also keine erheblichen Differenzen; demselben scheint daher kein Einfluss auf die Krystallisirfähigkeit der Gallen zuzukommen.

[1] Journ. f. prakt. Chemie, 19, p. 304.

Der Stickstoffgehalt des durch Lösen in Alkohol, Filtriren und Eindampfen schleimfrei gemachten Trockenrückstandes hätte über einen eventuell vorhandenen, die Ausscheidung der Glycocholsäure hindernden, stickstoffhältigen Körper Aufschluss ertheilen können, jedoch gaben beide Gallenarten fast dieselben Zahlen, die auch ganz gut mit dem Stickstoffgehalte der gallensauren Salze übereinstimmen.

0·3485 Grm. schleimfreier Trockenrückstand der kryst. Galle gaben mit Natronkalk geglüht NH_3, das 2·3 CC. Salzsäure (à 1 CC. = 9·92 Mg. HCl) neutralisirte.

0·5540 Grm. schleimfreier Trockenrückstand der nicht kryst. Galle gaben NH_3, das 3·5 CC. obiger Säure neutralisirte.

Daraus ergibt sich für den Rückstand der krystallisirenden Galle ein Percentgehalt an Stickstoff von 2·5, gegen 2·4 in der nicht krystallisirenden Galle. (Glycocholsaures Natrium enthält 2·9%, taurocholsaures Natrium 2·6% Stickstoff.)

Der Schwefelgehalt der schleimfreien Trockenrückstände musste genaue Anhaltspunkte über die anwesenden taurocholsauren Alkalien geben, nachdem die Galle an Sulphaten bekanntlich so arm ist, dass der dadurch entstehende Fehler vernachlässigt werden kann. Die Bestimmung wurde nach Kolbe durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und $KClO_3$ ausgeführt und der Schwefel auf Natriumtaurocholat umgerechnet.

1·4724 Grm. trockene, schleimfreie kryst. Galle gaben 0·2467 Grm. $BaSO_4$ = 0·569 Grm. Natriumtaurocholat = 37·2 Percent.

1·3255 Grm. trockene, schleimfreie nicht kryst. Galle gaben 0·3710 Grm. $BaSO_4$ = 0·856 Grm. Natriumtaurocholat = 64·6 Percent.

Um die Quantität der in den beiden Gallen enthaltenen Glycocholsäure zu bestimmen, wurden die schleimfreien Trockenrückstände in Wasser gelöst, nach Strecker mit neutralem Bleiacetat gefällt, der gewaschene Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Bleisalz zerlegt, und in einem aliquoten Theile des Filtrates vom Schwefelblei die vorhandene Glycocholsäure durch Abdunsten und Trocknen bei 100° bestimmt.

a) Krystallisirende Galle.

I. 4·640 Grm. Trockenrückstand wie angegeben behandelt; 25 CC. des auf 150 CC. verdünnten Filtrates von PbS gaben 0·2970 Grm. bei 100° getrocknete Säure = 39·1% Natriumglycocholat.

II. 2·068 Grm. wie vorher behandelt; 25 CC. des auf 200 CC. verdünnten Filtrates gaben 0·1106 Grm. Glycocholsäure = 43·4% glycocholsaures Natrium.

b) Nicht krystallisirende Galle.

I. 5·100 Grm. Trockenrückstand wie vorher behandelt; 25 CC. des Filtrates, das auf 200 CC. verdünnt worden war, enthielten 0·0557 Grm. Glycocholsäure = 9·1% Natriumglycocholat.

II. 3·720 Grm. Trockenrückstand wie oben behandelt; 25 CC. des auf 200 CC. gebrachten Filtrates enthielten 0·0308 Grm. Glycocholsäure = 6·8% Natriumglycocholat.

Auch mittelst der modificirten Hüfner'schen Reaction konnte in der krystallisirenden Galle die Glycocholsäure ziemlich genau bestimmt werden. Hiezu wurde der entschleimte Trockenrückstand in der 20fachen Menge kalt gesättigter Glycocholsäurelösung gelöst, mit etwas Benzol[1] geschüttelt, mit 3 Vol. Proc. conc. Salzsäure versetzt und 12—24 Stunden stehen gelassen; sollten sich, wie es mitunter vorkommt, ölige Tropfen am Boden oder an den Wänden des Gefässes ansetzen, so braucht man die Probe nur einige Male kräftig zu schütteln. Man filtrirt mit der Pumpe auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Glycocholsäurewasser, trocknet und wägt.

1·8688 Grm. Trockenrückstand gab 0·7315 Grm. Glycocholsäure = 39·7% Glycocholsaures Natrium.

In der nicht krystallirenden Galle konnte die Glycocholsäure auf diese Weise natürlich nicht bestimmt werden.

Die Aschenbestimmungen ergaben nur unbedeutende Differenzen zwischen den beiden Gallen, wie die beigefügte Tabelle zeigt, in welcher unter Rubrik I die in Wasser löslichen, unter II die unlöslichen und unter III die Gesammtaschenmengen

[1] Dasselbe muss mindestens durch Destillation am Wasserbade gereinigt worden sein.

angeführt sind; unter *a* sind dieselben auf 100 Theile Trockenrückstand, unter *b* auf 100 Theile Galle berechnet.

Galle	I. Wasserl. Asche		II. Unlösl. Asche		III. Gesammtasche	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
krystallisirende	13·8[1]	1·04	1·4	0·11	15·2	1·15
nicht krystallisirende	13·1[2]	1·12	2·0	0·16	15·1	1·28

Spectral-analytisch untersucht enthielten die löslichen Aschenportionen nur wenig K neben Na, kein Li.

Eine quantitative Kaliumbestimmung wurde in dem Antheile[2] ausgeführt und ergab 3·2% K^2O.

Weiter gehende Analysen wurden nicht unternommen, nachdem kaum zu erwarten war, dass (ausser dem S-Gehalte) sich besondere Unterschiede zwischen den beiden Gallen ergeben dürften.

Fassen wir zum Schlusse unsere Resultate in einer Tabelle zusammen, so werden wir den einzigen Unterschied zwischen den krystallisirenden und nicht krystallisirenden Grazer Rindsgallen leicht erkennen.

Bestandtheile	100 Theile Trockenrückstand		100 Theile Galle		Anmerkung
	kryst. Galle	nicht kryst. Galle	kryst. Galle	nicht kryst. Galle	
Wasser	—	—	92·44	91·42	Gewichtsverlust b. 105° C.
Glycochols. Natrium	41·2	7·9	3·12	0·69	Aus d. mittelst d. Pb.-Salzes abgesch. Glycocholsäure berechnet.
	(39·7)	—	(3·00)	—	Aus nach d. Hüfner'schen Reaction abgeschiedener Glycocholsäure.
Taurochols. Natrium	37·2	64·6	2·81	5·40	Aus d. S-Gehalte abgeleit.
Mucin	3·2	2·5	0·24	0·22	
Anorgan. Salze[3]	7·4	7·9	0·64	0·68	Asche nach Abzug d. von den gallensauren Salzen herrührenden.

[1] 43·4% Na_2CO_3 enthaltend (durch Titriren mit Säure bestimmt.)

[2] 54·9% Na_2CO_3 enthaltend.

[3] Ammoniumsalze natürlich ausgenommen.

Ein Blick überzeugt uns, dass nur in dem Verhältnisse der Glycocholsäure zur Taurocholsäure eine wesentliche Differenz der beiden Gallenarten besteht. Während die krystallisirenden Gallen durchschnittlich 3% Natriumglycocholat und ebensoviel Taurocholat enthalten, führen die nicht krystallisirenden etwa $5^1/_2$% von letzterem und nur $^3/_4$% eines Na-Salzes, von welchem ich nicht zu behaupten wage, dass es wirklich nur Glycocholat ist; denn, als der mit Bleizucker in der schleimfreien nicht krystallisirenden Galle erhaltene Niederschlag in Alkohol gelöst, mit H_2S zerlegt und die frei gewordene Säure nach dem Verjagen des Weingeistes mit Lauge aufgenommen und mit HCl gefällt wurde, schieden sich nach 12 Stunden hauptsächlich ölige Tropfen und nur Spuren der für die Glycocholsäure charakteristischen Nadeln ab, wie solche nach dem ganz gleichen Verfahren aus der krystallisirenden Galle reichlich erhalten wurden. Bestimmt ist nur, dass jene Gallen eine geringe Menge einer durch neutrales essigsaures Blei fällbaren Säure enthalten, welche Fällung zum Theile in Alkohol löslich ist. Mag diese Säure thatsächlich Glycocholsäure sein oder nicht, jedenfalls ist ihre Quantität im Verhältnisse zu jener der Taurocholsäure so gering, dass schliesslich behauptet werden kann: unsere nicht krystallisirenden Gallen geben die Hüfner'sche Reaction nur desshalb nicht, weil sie entweder keine oder nur wenig mehr Glycocholsäure enthalten, als die durch den Zusatz von Säure freigewordene Taurocholsäure zu lösen im Stande ist. Diese ist das einzige auffindbare Agens, das die Ausscheidung der Glycocholsäure einigermassen zu hindern und das Verhalten nicht krystallisirender Gallen zu erklären vermag. (Über die lösende Wirkung der Taurocholsäure folgen die Belege später.)

Dass der hervorgehobene Unterschied besteht, hat auch Hüfner in seiner letzten Abhandlung gezeigt, allein bei seinen Untersuchungen hatte sich herausgestellt, dass die krystallisirenden (Tübinger) Rindsgallen etwa $4^1/_2$mal soviel, die nicht krystallisirenden ebensoviel Glyco- als Taurocholsäure enthalten, Verhältnisse, welche in der That nur durch Annahme eines unbekannten, die Abscheidung der Glycocholsäure hindernden

Körpers erklärt werden könnten, aber auf unsere Gallen keineswegs übertragen werden dürfen.

III.

Anschliessend an vorstehende Untersuchungen, theile ich einige Eigenschaften der Glycocholsäure mit, welche in den Handbüchern theils unrichtig, theils nicht enthalten sind.[1]

a) Löslichkeit der Glycocholsäure.

1. In Wasser.

Strecker[2] gibt in seinen „Untersuchungen der Ochsengalle" an, dass 1000 Theile kaltes Wasser 3·3 Theile, 1000 Theile kochendes Wasser 8·3 Theile Glycocholsäure lösen. Die erste Zahl muss zufolge vielfach wiederholter Bestimmungen (theilweise mit nach verschiedenen Methoden dargestellter Substanz) als genau um das Zehnfache zu hoch bezeichnet werden, die letztere kann ich als richtig bestätigen.

Die Löslichkeit wurde bei 20, 60, 80, 100° C. ermittelt:

Wasser von 20° löst 0·33 p. M. (Mittel von 7 Bestimmungen)
„ „ 60° „ 1·02 „ „ (100·8 Grm. Lösung gaben 0·1111 Grm. Gl.-S.)
„ „ 80° „ 2·35 „ „ (116·1 Grm. Lösung gaben 0·2722 Grm. Gl.-S.)
„ „ 100° „ 8·5 „ „ (Mittel von 2 Bestimmungen)

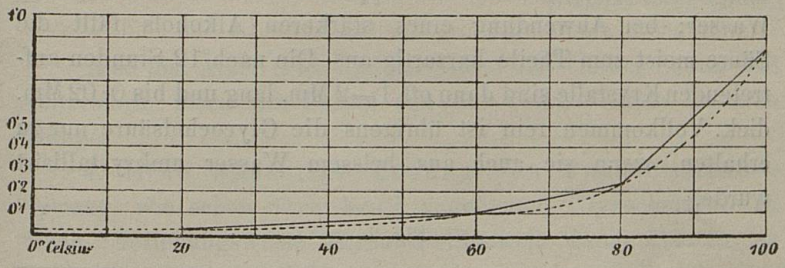
---

[1] Die zu diesen Versuchen verwendete Säure wurde grösstentheils nach einem modificirten Hüfner'schen Verfahren dargestellt, mittelst welchem sie als ein sehr reines Präparat erhalten werden kann. Dasselbe besteht einfach darin, dass man die frische Galle am Wasserbade zur Trockene verdampft, den Rückstand pulvert, mit Alkohol auszieht, diesen verjagt, den Syrup in der 10—15fachen Menge Wasser löst, mit Äther oder Benzol schüttelt, auf je 1 L. frischer Galle 40 CC. conc. Salzsäure zusetzt und so lange stehen lässt, bis eine reichliche Krystallisation eingetreten ist. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem (nicht kochendem) Wasser um.

[2] Ann. d. Pharm. 65, p. 10.

Aus diesen Daten construirt sich folgende Löslichkeitscurve, bei welcher, um nicht zu kleine Strecken zu erhalten, der Massstab der Ordinatenaxe 30mal so gross angenommen wurde als jener der Abscissenaxe.

Fig. 1.



2. In wässerigem Alkohol.

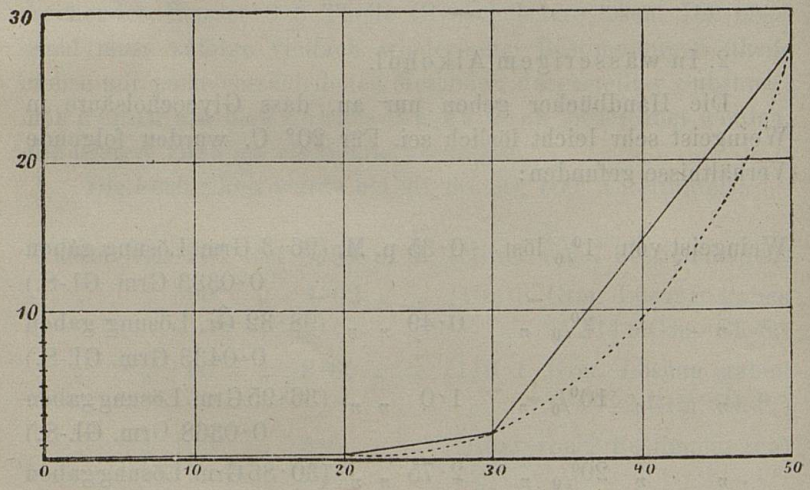
Die Handbücher geben nur an, dass Glycocholsäure in Weingeist sehr leicht löslich sei. Für 20° C. wurden folgende Verhältnisse gefunden:

Weingeist von	1% löst	0·35 p. M.	(96·3 Grm. Lösung gaben 0·0333 Grm. Gl.-S.)
„ „	2% „	0·49 „ „	(98·32 Gr. Lösung gaben 0·0433 Grm. Gl.-S.)
„ „	10% „	1·0 „ „	(36·95 Grm. Lösung gaben 0·0368 Grm. Gl.-S.)
„ „	20% „	2·75 „ „	(30·86 Grm. Lösung gaben 0·0827 Grm. Gl.-S.)
„ „	30% „	16·74 „ „	(31·01 Grm. Lösung gaben 0·5105 Grm. Gl.-S.)
„ „	50% „	275·3 „ „	(4·338 Grm. Lösung gaben 0·9364 Grm. Gl.-S.)

Bei der Construction der beigefügten Curve wurde auf der Abscissenaxe die Stärke des Weingeistes (in Gewichtspercenten) aufgetragen; die Ordinaten geben die Löslichkeit der Glycocholsäure in 100 Theilen Lösungsmittel an.

Nachdem die Löslichkeit erst bei einem Percentgehalte von mehr als 20 rasch ansteigt, ist es rathsam, beim Umkrystallisiren der Glycocholsäure aus Weingeist denselben nur soweit zu verdünnen, dass auf 1 Theil Alkohol etwa 4 Theile Wasser kommen; zweckmässig nimmt man zur Lösung 50percentigen Weingeist, und fällt daraus die Säure mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser; bei Anwendung eines stärkeren Alkohols fällt die Säure meist zum Theile harzartig aus. Die nach 12 Stunden auftretenden Krystalle sind dann oft 1—2 Mm. lang und bis 0·02 Mm. dick. Vollkommen rein ist übrigens die Glycocholsäure nur zu erhalten, wenn sie auch aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

Fig. 2.



Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung hinterbleibt die Säure in Form eines farblosen Harzes oder krystallinisch, je nach der Concentration des angewandten Alkohols; aus stärkerem (über 50percentigem) und sehr verdünntem (1- bis 5percentigem) erhält man ein Gummi, aus 10 bis 30percentigem Weingeiste und bei langsamem Verdampfen am Wasserbade die schönsten, sternförmig gruppirten Nadeln.

3. In Äther, Benzol, Chloroform löst sich die Glycocholsäure, wie bekannt, nur spurenweise; folgende Zahlen wurden für 20° C. erhalten.

1000 Theile Äther lösen 0·93 Theile (34·9 Grm. Lösung gaben 0·0325 Grm. Gl.-S.)

1000 „ Benzol „ 0·09 „ (84·2 Grm. Lösung gaben 0·0074 Grm. Gl.-S.)

1000 „ Chloroform „ 0·11 „ (87·7 Grm. Lösung gaben 0·0100 Grm. Gl.-S.)

Also löst Äther etwa dreimal so viel als Wasser, Benzol und Chloroform lösen ein Drittel von der durch Wasser lösbaren Menge.

4. Eine wässerige Lösung von Taurocholsäure vermag, wie schon Strecker[1] angedeutet, Glycocholsäure zu lösen, beziehungsweise deren Fällbarkeit durch Säuren zu behindern. Da keine Zahlen angegeben werden, habe ich diese Bestimmungen wiederholt. Dieselben wurden in der Art ausgeführt, dass man eine gewogene Menge Glycocholsäure mit dem Lösungsmittel 12 Stunden bei 20° C. stehen liess und nach dem Filtriren und Auswaschen mit kalt gesättigter Glycocholsäurelösung den Gewichtsverlust durch Zurückwägen bestimmte.

α) 1000 Th. 1percentige Taurochols. lösen 0·56 Th. Glycochols.
β) 1000 „ 5 „ „ „ 3·7 „ „
γ) 1000 „ 10 „ „ „ 6·9 „ „

ad α) 51·9 Gr. wäss. Taurochols. brachten eine Gewichtsabnahme von 0·0289 Grm. hervor.

ad β) 52·5 „ „ „ „ eine Gewichtsabnahme von 0·1960 Grm. hervor.

ad γ) 30·0 „ „ „ „ eine Gewichtsabnahme von 0·2060 Grm. hervor.

Hier komme ich auf den Einfluss der Taurocholsäure auf das Ausbleiben der Hüfner'schen Reaction zurück. Da nach Zusatz von Salzsäure die nicht krystallisirende Galle mehr als 5% freie Taurocholsäure enthält, so werden dadurch circa 0·4%

[1] Ann. d. Pharm. 65. p. 34.

Glycocholsäure in Lösung erhalten; nachdem nun diese Gallen nur 0·65% Glycocholsäure führen, verbleibt nur der kleine Rest von 0·25%, von welchem wir vorläufig nicht angeben können, wie so er durch Benzol + Salzsäure nicht gefällt wird. Im Wesentlichen erklärt aber die eigenthümliche Eigenschaft der wässerigen Taurocholsäure, die Glycocholsäure aufzulösen, das Ausbleiben der Hüfner'schen Reaction bei unseren glycocholsäurearmen Gallen.

b) Verhalten der Glycocholsäure bei höherer Temperatur; Beitrag zur Kenntniss der Paraglycocholsäure.

Strecker[1] sagt einfach: „Schmilzt beim Erhitzen über 100° unter Abgabe von Wasser zu farbloser Glycocholonsäure." Was zunächst den Schmelzpunkt betrifft, so muss constatirt werden, dass er bei 132—134° C. liegt; derselbe wurde im Capillarrohre bestimmt und sowohl bei vollkommen trockener[2] als auch an feuchter Luft gelegener, bei nach der einen oder anderen Methode erhaltener Säure stets constant gefunden; der Erstarrungspunkt kann nicht bestimmt werden, nachdem das entstehende farblose Harz denselben nicht erkennen lässt.

Die Abgabe von 1 Molekül Wasser jedoch, mit welcher die quantitative Bildung der Glycocholonsäure verbunden sein müsste, konnte durch successive Steigerung der Temperatur von 100—170° C. nicht beobachtet werden. Dagegen muss ich bestätigen, dass die einmal über den Schmelzpunkt erhitzte Glycocholsäure die Barytreaction jener Anhydrosäure gibt. Das Erhitzen wurde, nachdem bei längerer Einwirkung höherer Temperatur an der Luft Bräunung eintritt, im Wasserstoffstrome versucht, ohne dass ein in Moleculargewichtsverhältnissen ausdrückbares Resultat erhalten hätte werden können.

Bei 100—115° ist die Gewichtsabnahme unbedeutend, bei 140—150° wird sie nach 6—8 Stunden constant und beträgt

---

[1] Handwörterbuch (2) 2, 2, 1192.

[2] Die über Schwefelsäure getrocknete Glycocholsäure gibt im Vacuum und bei 100° nichts mehr ab.

2·6%, bei 160—170° dagegen schon nach 2 Stunden 4.5%, während die Theorie für 1 Molekül Wasser nur 3·9% verlangt.

Bei 140—150° geht also noch nicht 1 Molekül Wasser fort, bei 160—170° aber ist der Gewichtsverlust dafür schon zu gross.

Löst man rohe Glycocholsäure in kochendem Wasser, so bleibt bekanntlich ein Theil derselben als Paraglycocholsäure zurück. Die Frage, ob diese schon in der Galle vorhanden sei, oder erst im Laufe der Operationen (durch Einwirkung von Säuren etc.) entstehe, hat schon Strecker beschäftigt, und seine Untersuchungen machten es wahrscheinlich, dass das erstere der Fall sei. Es lässt sich jedoch auch direct aus reiner Glycocholsäure eine beträchtliche Menge der Parasäure gewinnen, wenn man die heiss gesättigte Lösung nach dem Abfiltriren der ungelösten Säure 24 Stunden kocht. Um das bei dieser Operation unangenehme, heftige Stossen zu vermeiden, leitete man einen raschen Luftstrom durch die Flüssigkeit; das verdampfende Wasser wurde durch einen Kühler mit aufsteigender Röhre zurückgeleitet. Die Ausbeute an Paraglycocholsäure betrug einmal 0·9 Grm. aus 4·1 Grm. reiner Glycocholsäure d. i. fast 22%.

Der Schmelzpunkt der Paraglycocholsäure liegt bei 183—184°; er wurde im Capillarrohre bestimmt und kann scharf erkannt werden, wenn man die Temperatur in der Nähe desselben möglichst langsam steigert.

Wasser löst die Paraglycocholsäure nahezu nicht; die Lösung zeigt keine Reaction auf Lakmus und ist ohne Geschmack, wogegen die Säure in Substanz intensiv bitter schmeckt.

Sie haftet im trockenen Zustande stark am Glase und scheint ein sehr schlechter Elektricitätsleiter zu sein.

c) Zur Acidität der Glycocholsäure.

Die Glycocholsäure lässt sich mit Natronlauge titriren, nachdem ihre Alkalisalze neutrale Reaction zeigen; wenngleich diese Thatsache jedenfalls Strecker bekannt war, so hat er es doch nicht direct ausgesprochen.

Glycocholsäure wird in Wasser vertheilt, oder in Alkohol gelöst, mit Corallin versetzt und Lauge zufliessen gelassen; sobald

(im ersteren Falle) die letzten Nadeln verschwinden, ist die neutrale Reaction eingetreten und genau 1 Äquivalent Na OH verbraucht.

I. 0·7840 Grm. Glycocholsäure in Wasser zerrührt verbrauchten 6·1 CC. Lauge (à 1 CC. = 8·43 Mg. Na_2O).

II. 0·6305 Grm. in Alkohol gelöst, verbrauchten 4·8 CC. obiger Lauge,

d. h. 100 Theilen Glycocholsäure entsprechen:

Berechnet für $C_{26}H_{42}NaNO_6$	Gefunden		
	I	II	
6·67	6·56	6·43	Th. Na_2O.

Über das optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins.

Von Dr. **Julius Mauthner.**

(Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. E. Ludwig in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1882.)

I. Tyrosin.

Die Auffassung des Tyrosins als Oxyphenylamidopropionsäure, zuerst von v. Barth[1] ausgesprochen und von Baumann[2] durch den Nachweis der Bildung von Hydroparacumarsäure bei der Fäulniss des Tyrosins bestätigt, lässt nur zwei Constitutionsformeln für diesen Körper zu, die sich bloss durch die Stellung der Gruppe NH_2 von einander unterscheiden.

Es sind dies die beiden Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH(NH_2)—CH_2—COOH\end{cases} \text{ und } C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2—CH(NH_2)—COOH\end{cases}$$

Jede der beiden Formeln weist ein sogenanntes „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom auf, d. h. ein solches, welches mit vier verschiedenen Atomgruppen, resp. Atomen verbunden erscheint und es war unter Berücksichtigung der Hypothese von Le Bel und van't Hoff über die Ursache des optischen Drehungsvermögens organischer Substanzen wohl denkbar, dass das Tyrosin die Fähigkeit besitzen könnte, in seinen Lösungen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles abzulenken.

Zu jenem Interesse, welches eine positive Entscheidung dieser Frage als ein in dem Sinne jener Hypothese gelegener Beitrag zur Kenntniss eines wichtigen Körpers bieten konnte, gesellt sich ein weiteres bei der Berücksichtigung des Problems

[1] Ann. 152. 96.

[2] Ber. D. chem. Ges. XII. 1452.

der Synthese des Tyrosins, welches bereits zu wiederholten Malen Gegenstand der Erörterung gewesen ist. Denn bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse in dieser Richtung ist es für die Beurtheilung der Schwierigkeiten, die der synthetischen Bildung eines Körpers sich entgegenstellen, gewiss von nicht geringem Belange, ob der darzustellende Körper optisch activ ist, oder nicht.

Da ich in der Literatur keinerlei Angabe über die optische Wirksamkeit des Tyrosins vorfand, stellte sich mit sorgfältigst gereinigten Tyrosinproben, die aus Caseïn, Horn und Seide durch Spalten mit Salzsäure erhalten waren, zunächst bloss qualitative Versuche an dem Hoppe-Seyler'schen Polarisationsapparate an, welche übereinstimmend die ausgesprochene Vermuthung bestätigten.[1] Verschieden concentrirte Lösungen von Tyrosin in Salzsäure oder Kalilauge brachten sehr deutliche Ablenkungen hervor, wie etwa 0·5—1·5procentige Zuckerlösungen, doch nach der entgegengesetzten Seite. Zur Bestimmung der specifischen Drehung verwendete ich ein Tyrosin, das von meinem Freunde Dr. Horbaczewski aus Seide dargestellt worden war. Das noch etwas verunreinigte Product wurde zunächst aus warmem, wässerigem Ammoniak unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt, die durch unvollständiges Austreiben des Ammoniaks erhaltene, kaum gefärbte Krystallmasse nach dem Absaugen und Waschen in verdünnter Salzsäure gelöst, nach neuerlicher Behandlung mit Thierkohle filtrirt, und mit essigsaurem Natron gefällt.

Der blendend weisse Niederschlag wurde darauf mit grossen Mengen Wasser gewaschen. Das Tyrosin wurde so vollkommen rein und aschefrei erhalten. Die Verbrennung gab folgende Werthe:

0·3007 Grm. gaben 0·1668 Grm. Wasser und 0·6584 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59·67	59·72
H	6·08	6·16

[1] Auch Tyrosin aus zwei pathologischen Harnen nach der Methode von Frerichs und Städeler erhalten, sowie tyrosinsulfonsaures Baryum erwiesen sich als linksdrehend

Die Bestimmungen der specifischen Drehung wurden in einem Wild'schen Polaristrobometer mit einer Lösung in Salzsäure und zwei verschieden concentrirten Lösungen in Kalilauge ausgeführt.

I. Lösung in Salzsäure mit 21·07 Gewicht Proc. HCl.

Concentration der Lösung: $c = 4 \cdot 51$ Grm. in 100 Cub. Ctm.

Beobachtungstemperatur: $t = 16 \cdot 2°$ C.

Abgelesener Winkel α (Mittel aus zahlreichen von zwei Beobachtern angestellten, gut übereinstimmenden Ablesungen) $= -0 \cdot 72°$.

Länge des Rohres: $l = 2$ Decim.

$$\frac{100\ \alpha}{l.\ c} = [\alpha]_D = -\ 7 \cdot 98°$$

II. Lösung in Kalilauge mit 11·598 Gew. Proc. KHO.

1.
$c = 5 \cdot 8$
$l = 2$
$t = 20 \cdot 5°$ C.
$\alpha = -\ 1 \cdot 045°$
$[\alpha]_D = -\ 9 \cdot 01$

2.
$c = 11 \cdot 51$
$l = 2$
$t = 16 \cdot 1 \cdot$ C.
$\alpha = -\ 2 \cdot 04°$
$[\alpha]_D = -\ 8 \cdot 86°$

Ob die Differenzen zwischen den Resultaten in der verschiedenen Concentration einerseits, in der Verschiedenheit des Lösungsmittels andererseits begründet sind, oder den bei so geringem Drehungsvermögen schwer ins Gewicht fallenden Beobachtungsfehlern ihre Entstehung verdanken, möge einstweilen dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich besitzt das Tyrosin in saurer Lösung in der That ein anderes Drehungsvermögen, als in alkalischer, eine Erscheinung, die bei Asparagin und Asparaginsäure sogar in der Verschiedenheit der Drehungsrichtung zu Tage tritt, die beide in saurer Lösung nach rechts, in alkalischer nach links ablenken.

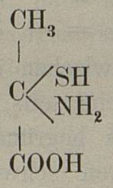
Ob mit zunehmendem Gehalt der alkalischen Tyrosinlösung wirklich ein Sinken der specifischen Drehung eintritt, wie es nach

den ermittelten Zahlen scheinen möchte, müsste ebenso durch weitere Versuche festgestellt werden, wie es für den Einfluss grösseren oder geringeren Gehaltes der Lösungsmittel an Säure oder Alkali und für den Einfluss verschiedener alkalischer oder saurer Substanzen erforderlich wäre.

Ich begnüge mich mit den oben wiedergegebenen Zahlen, weil eine sehr ausgedehnte Reihe von Versuchen zur Beantwortung dieser Fragen erforderlich wäre und das Interesse der Chemiker doch in erster Linie darauf gerichtet ist, ob ein Körper überhaupt optisch activ ist, oder nicht, und weil im vorliegenden Falle die genaue Kenntniss des specifischen Drehungsvermögens und dessen Abhängigkeit von Concentration und Gegenwart verschiedener Mengen inactiver Substanzen, wie Salzsäure oder Alkali, nicht den Werth hat, wie etwa beim Zucker oder anderen Körpern, deren Drehungsvermögen für quantitative Bestimmungen praktisch verwendet wird.

II. Cystin.

Ähnliche Erwägungen, wie jene, die zur Frage führten, ob Tyrosin optisch activ sei, veranlassten einen Versuch mit dem Cystin. Mochte man die Gruppen SH und NH_2 auf zwei verschiedene Kohlenstoffatome sich vertheilt vorstellen, oder die neuerdings von Baumann und Preusse[1] vorgeschlagene aus der Analogie mit dem Bromphenylcystin abgeleitete, wahrscheinlichere Formel



der Betrachtung zu Grunde legen, in beiden Fällen schien die Vermuthung gerechtfertigt, das Cystin werde vielleicht ebenfalls Drehungsvermögen besitzen. Die Beobachtung zeigte auch, dass dem Cystin in hohem Grade diese Eigenschaft zukomme. Es lenkt stark nach links ab. Durch eine kleine Menge der in Salzsäure gelösten Substanz aus einigen Steinfragmenten, die ich der Liberalität der Herren Prof. Albert und Prof. R. v. Dittel verdanke,

[1] Zeitschr. f. physiol. Chemie. V. 328.

wurde bei einem qualitativen Versuche im Hoppe-Seyler'schen Apparate ein Farbenunterschied hervorgebracht, wie von einer Lösung, die 15 Procent Zucker enthält.

Nicht unerwähnt will ich es lassen, dass nach den Versuchen von Baumann und Preusse[1] bei Fütterung mit Brombenzol im Harne eine stark linksdrehende Substanz auftritt, bei deren leicht eintretender Spaltung unter gleichzeitigem Verschwinden der Linksdrehung sich jene Bromphenylmercaptursäure abscheidet, die durch Behandeln mit Säuren ein Derivat des Cystins, das Bromphenylcystin liefert.

---

[1] Zeitschr. f. physiol. Chemie. V. 310.

Über Derivate und Constitution der Opiansäure und Hemipinsäure.

Von **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1882.)

Durch die bisherigen Untersuchungen ist die Opiansäure als carboxylirter Dimethylprotocatechualdehyd, die Hemipinsäure als carboxylirte Dimethylprotocatechusäure erkannt worden.[1] Die ersten Schritte zum Nachweis dieser Constitution bildeten die Überführung der einbasischen Opiansäure in die zweibasische Hemipinsäure durch Oxydation[2] und das Entstehen von Mekonin und Hemipinsäure aus Opiansäure beim Erhitzen mit sehr starker Kalilauge,[3] welche beide Reactionen auf das Vorhandensein einer Aldehydgruppe in der Opiansäure hindeuteten, ferner die Abspaltung von Jod-, respective Chlormethyl bei der Einwirkung von Jod- oder Chlorwasserstoff auf Opiansäure und Hemipinsäure,[4] durch welche der Schluss auf das Vorhandensein zweier[5] Methoxyle gerechtfertigt wurde. Ein vollständiger Nachweis für die oben angegebene Constitution der beiden Säuren wurde aber

---

[1] Matthiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. II. 381; Liebermann und Chojnacki, Berl. Ber. 1871, S. 196; Beckett und Wright, Jahresbericht für 1876, S. 808, 809.

[2] Wöhler, Ann. Pharm. L. 17; Blyth, Ann. Pharm. L. 44.

[3] Matthiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 332, Suppl. II. 381 (Hinweis auf die Analogie mit der Einwirkung der Kalilauge auf Benzaldehyd).

[4] Matthiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 333, Suppl. II. 378, Suppl. V. 333.

[5] Matthiessen und Foster haben die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hemipinsäure quantitativ durchgeführt; Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 333.

erst durch Beckett und Wright[1] erbracht, indem sie opiansaures Natron durch Glühen mit Natronkalk in Dimethylprotocatechualdehyd, freie Opiansäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Vanillin, Hemipinsäure durch Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Isovanillinsäure, endlich hemipinsaures Natron durch Erhitzen mit Natronkalk in Dimethylbrenzkatechin überführten. Die Thatsache, dass die Hemipinsäure leicht ein Anhydrid gibt,[2] macht es ferner sehr wahrscheinlich, dass die beiden Carboxyle in der Orthostellung zu einander sich befinden. Indirect wird die Orthostellung auch dadurch bewiesen, dass die einzige Formel, welche für eine carboxylirte Dimethylprotocatechusäure (respective Dimethylprotocatechualdehyd), in der die beiden Carboxyle (respective die Aldehyd- und Carboxylgruppe) nicht in der Orthostellung sich befinden, möglich ist, nämlich

$$C_6H_2\begin{cases}COOH\ (1)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\\COOH\ (5)\end{cases}, \text{ respective } C_6H_2\begin{cases}COH\ (1)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\\COOH\ (5)\end{cases},$$

der von Tiemann und Mendelssohn[3] dargestellten Isohemipinsäure (respective Isoopiansäure) zukommt.

Es blieben hiernach für Opiansäure und Hemipinsäure zwei Formeln möglich, zwischen denen Beckett und Wright eine Entscheidung nicht treffen konnten, nämlich für Opiansäure

$$C_6H_2\begin{cases}COH\ (1)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\\COOH\ (6)\end{cases} \text{ oder } C_6H_2\begin{cases}COH\ (1)\\COOH\ (2)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\end{cases},$$

für Hemipinsäure

$$C_6H_2\begin{cases}COOH\ (1)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\\COOH\ (6)\end{cases} \text{ oder } C_6H_2\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (2)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\end{cases}.$$

[1] Jahresbericht für 1876, S. 806 ff.

[2] Matthiessen und Wright, Annal. Chem. Pharm. Suppl. VII. 65.

[3] Berl. Ber. 1877, S. 393 ff.

Zur Erledigung der Stellungsfrage konnte der Umstand dienen, dass die Hemipinsäure, falls ihr die erste Formel zukommt, nur einen sauren Äther geben kann, während im Falle der Richtigkeit der zweiten Formel zwei isomere saure Äther zu erwarten waren. Ferner ist ersichtlich, dass die Hemipinsäure im einen Falle nur Derivate der Protocatechusäure, im andern dagegen auch Abkömmlinge der sechsten, noch unbekannten Dioxybenzoësäure liefern kann. Es schien nun denkbar, dass man durch Oxydation eines Opiansäureäthers einen sauren Hemipinsäureäther von der Formel

$$C_6H_2 \begin{cases} COOH\ (1) \\ COOX\ (2) \\ OCH_3\ (3) \\ OCH_3\ (4) \end{cases}$$

(wobei X ein Alkoholradical bedeutet) darstellen und aus diesem durch Abspaltung des freien Carboxyls zu den Derivaten der sechsten (1, 2, 3) Dioxybenzoësäure gelangen könnte. Von diesen Gesichtspunkten aus wurden auf Anrathen des Herrn Prof. v. Barth, dem ich sowohl für die Überlassung des verwendeten Narkotins, als auch für die während der Ausführung der Arbeit erhaltenen Rathschläge zu grösstem Danke verpflichtet bin, die nachfolgenden Versuche unternommen. Das Narkotin hatte Herr Prof. v. Barth durch gütige Vermittlung des Herrn Prof. Schorlemmer in Manchester von der bekannten Firma J. F. Macfarlan und Comp. in Edinburgh erhalten. Ich spreche daher sowohl Herrn Prof. Schorlemmer als auch den Herren Macfarlan und Comp. meinen herzlichsten Dank aus.

Die als Ausgangsmaterial dienende Opiansäure wurde, als die Oxydation des Narkotins mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Anderson[1] ein unbefriedigendes Resultat gegeben hatte, nach Matthiessen und Foster mittelst Braunstein und Schwefelsäure dargestellt. Es wurden Portionen von 20 Grm. Narkotin in je 300 CC. Wasser und 17 CC. concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die kochende Lösung portionenweise, aber sehr rasch 30 Grm. Braunstein eingetragen, filtrirt, erkalten

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 187.

gelassen, von der auskrystallisirenden Opiansäure filtrirt, dann zur Gewinnung des nicht herausgefallenen Theiles der Säure erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Die färbenden Stoffe gehen nicht in den Äther und die beim Abdestilliren zurückbleibende Opiansäure ist weiss oder ganz schwach gelblich, so dass für die vollständige Reinigung das Umkrystallisiren aus Wasser allein völlig ausreicht. Nach dem Ausschütteln wurde mit Kalk neutralisirt und mit überschüssigem Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Aus dem entstehenden Niederschlage lässt sich mittelst siedenden Alkohols etwas unverändertes Narkotin ausziehen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger concentrirter Natronlauge gefällt. Das Cotarnin scheidet sich in gelben Nadeln ab. Die Ausbeute an Opiansäure betrug $49^1/_2\,\%$ des verbrauchten Narkotins ($98\,\%$ der theoretischen), an rohem Cotarnin $41^1/_4\,\%$ des Narkotins ($72\,\%$ der theoretischen).

Der Schmelzpunkt der Opiansäure wird in den meisten Lehrbüchern noch immer zu 140° angegeben, obwohl bereits Jörgensen[1] ihn bei $144^1/_2°$ und Liebermann und Chojnacki[2] bei 145° beobachtet haben.[3]

Ich habe an völlig reiner, durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunktes dargestellter, in den auch von Prinz[4] beschriebenen langen, feinen, weissen, prachtvoll seidenglänzenden Nadeln krystallisirter Opiansäure den Schmelzpunkt zu 150° (wie alle folgenden Schmelzpunktsangaben uncorr.) gefunden. Die Reinheit der zur Schmelzpunktsbestimmung verwendeten Substanz wurde durch die Analyse erhärtet.

---

[1] Journal f. prakt. Chemie. N. F. II. 446.

[2] Ann. Chem. Pharm. CLXII. 323.

[3] Auch der Schmelzpunkt des Mekonins wird in den Lehrbüchern fälschlich zu 110° statt $102^1/_2°$ angegeben. Die getrocknete Hemipinsäure schmilzt unter Wasserabspaltung; der Schmelzpunkt ist sehr abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Ich habe zwischen 175° und 179° (uncorr). liegende Zahlen erhalten, während Beckett und Wright 182° (corr). angeben. Den Schmelzpunkt des durch Sublimiren der Hemipinsäure gewonnenen und durch mehrfaches Umsublimiren gereinigten Anhydrids habe ich zu 169° (uncorr.) beobachtet.

[4] Journal f. prakt. Chemie, N. F. XXIV. 356.

0·1956 Grm. Substanz gaben 0·4100 Grm. CO_2 und 0·0857 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$
C....	57·17%	57·14%
H ...	4·87%	4·76%

Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt die Opiansäure in derberen Nadeln und Prismen, im unreinen Zustand auch in kugeligen oder warzenförmigen Krystallaggregaten.

I. Salze und Methyläther der Opiansäure.

Zum Zwecke der Bereitung des Opiansäuremethyläthers mit Jodmethyl wurden das Kali- und Silbersalz dargestellt.

Das opiansaure Kali wurde durch genaues Absättigen einer wässerigen Lösung der Säure mit Kalilauge oder Kaliumcarbonat erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, nicht eher aus, als bis das Ganze zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Nur bei Verwendung grosser Mengen (etwa 100 Grm.) gelingt es, einen Theil des Salzes zum Auskrystallisiren zu bringen. Einmal erhielt ich es in prismatischen, im Exsiccator verwitternden Krystallkörnern und kurzen Prismen mit $3^1/_2$ Molekülen Krystallwasser, denen einige grössere spröde rhombische Platten beigemengt waren, ein zweites Mal in dünnen spröden Blättern mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

0·2199 Grm. des in Körnern und Prismen krystallisirten, durch Auslesen von beigemengten Platten getrennten und zwischen Fliesspapier getrockneten opiansauren Kalis verloren bei 100° 0·0446 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5 + 3^1/_2$aq.
H_2O in % der lufttrockenen Substanz	20·28	20·26

0·2468 Grm. des in dünnen Blättern krystallisirten lufttrockenen opiansauren Kalis verloren im Exsiccator nach zehntägigem Stehen 0·0378 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5+2^1/_2aq.$
H_2O in % der lufttrockenen Substanz	15·32	15·36

0·2090 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·0725 Grm. K_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5$
K ...	15·55%	15·73%

In absolutem Alkohol ist das Salz ziemlich schwer, in gewöhnlichem leicht löslich. Dampft man die mit Thierkohle gereinigte wässerige Lösung des Salzes zur Trockne ein und löst den Rückstand in wenig heissem Alkohol, so krystallisirt das Salz nach ein paar Stunden oder auch Tagen in zwei Modificationen aus, welche zur Analyse durch mechanische Sonderung getrennt wurden. Die eine bildet schöne, derbe, 1—$1^1/_2$ Mm. lange, weisse Prismen, welche ebensoviel Krystallwasser ($2^1/_2$ Moleküle) enthalten wie die aus wässeriger Lösung erhaltenen dünnen Blätter. Das Krystallwasser geht sehr langsam im Exsiccator, leicht bei 100° weg.

I. 0·4269 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0·0649 Grm. H_2O.

II. 0·3274 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren beim sechzehntägigen Stehen im Exsiccator 0·0480 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9KO_5+2^1/_2aq.$
	I	II	
Wasserverlust in % ...	15·20	14·66	15·36

III. 0·3603 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·1263 Grm. K_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5$
K in %	15·71	15·73

Die zweite Modification bildet grosse, durchsichtige, schwach gelbliche, rhombische Platten mit abgestumpften Ecken, welche anscheinend dem triklinen System angehören. Eine Messung war nicht ausführbar, weil die Krystalle an der Luft sofort weiss und trüb werden. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser.

0·1790 Grm. lufttrockene Substanz verloren nach dem Trocknen bei 110° 0·0122 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5+aq.$
Wasserverlust in %	7·31	7·26

0·1636 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·0568 Grm. K_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9KO_5$
K in %	15·56	15·73

Beim raschen Auskrystallisiren des opiansauren Kalis aus heissen alkoholischen Lösungen erhält man Aggregate von ziemlich grossen Prismen und Blättchen, deren mechanische Trennung jedoch nicht ausführbar ist.

Opiansaures Silber wurde zuerst nach Wöhler[1] durch kurzes Kochen einer wässerigen Lösung von Opiansäure mit einem Überschuss von kohlensaurem Silber dargestellt. Es scheiden sich dabei schwarze Häute in geringer Menge ab, von denen filtrirt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirten weisse Prismen, welche am Licht gelb werden. Das Filtrat wurde weiter eingedampft, wobei wieder Schwärzung eintrat. Ebenso bilden sich beim Umkrystallisiren von reinem opiansaurem Silber aus heissem Wasser schwarze Häute. Die folgenden Fractionen sind weiss, mit einem Stich ins Gelbgrüne und enthalten neben dem Salz auch noch freie Opiansäure, wie aus den Silberbestimmungen hervorgeht (gefunden 26·14, 22·90, 22·08% Ag). In der durch Zersetzung dieser unreinen Fractionen zurückgewonnenen Opiansäure liess sich etwas Hemipinsäure nachweisen. Das opiansaure Silber verwittert schon im Exsiccator. Die Analyse der ersten Fraction ergab folgendes Resultat.

I. 0·3557 Grm. lufttrockenes Silbersalz verloren bei 100° 0·0085 Grm. H_2O.

II. 0·4870 Grm. lufttrockenes Silbersalz verloren bei 100° 0·0151 Grm. H_2O.

---

[1] Ann. Pharm. L., 5.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9AgO_5+{}^1/_2aq.$
	I	II	
Wasserverlust in %...	2·39	3·10	2·84

III. 0·3472 Grm. entwässertes Silbersalz lieferten 0·1188 Grm. metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9AgO_5$
Ag....	34·22%	34·07%

Da bei kurzem Kochen der Opiansäure mit Ag_2CO_3 keine vollständige Absättigung stattfindet, ein längeres Kochen aber wegen der eintretenden Silberabscheidung zu vermeiden war, musste für die Darstellung im Grossen eine Methode gesucht werden, welche das Salz durch Fällung in der Kälte liefert. Die Opiansäure musste ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser halber als Kalisalz angewendet werden. Die Fällung mit Silbernitrat lieferte ein ungenügendes Resultat, indem beim Auswaschen zugleich mit dem KNO_3 auch der grössere Theil des Silbersalzes in Lösung gieng. Daher wurde nach dem Vorgang von Pfaundler[1] Fluorsilber angewendet. Einerseits wird dadurch die Anwendung einer concentrirteren Lösung möglich, alsodie Fällung vollständiger, andererseits ist zumWegwaschen des Fluorkaliums weniger Wasser nöthig als zu dem des KNO_3. Es wurde etwas mehr Ag_2CO_3, als der anzuwendenden Opiansäuremenge entsprach, in Flusssäure gelöst, der Überschuss derselben vollständig verjagt und dann die concentrirteren wässerigen Lösungen des Fluorsilbers und opiansauren Kalis vermischt. Es fällt sofort ein gelblicher, zäher, amorpher Niederschlag heraus, welcher beim Umrühren und Stehenlassen sich vermehrt und in halbkugelige oder warzenförmige Aggregate von kleinen Prismen übergeht. Nach einer Viertelstunde ist das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nun wurde mit kaltem Wasser bis zur teigigen Consistenz verrieben, mit der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und scharf abgepresst. Man erhält so einen weissen Presskuchen, der sich am Licht bläulichgrau färbt.

---

[1] Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, math.-naturwissenschaftliche Classe, XLVI, 258; Jahresb. f. 1862, S. 88.

Die Darstellung des Opiansäuremethyläthers wurde zuerst in der Weise versucht, dass opiansaures Kali mit Jodmethyl und Alkohol in Röhren eingeschlossen wurde. Allein beim Erhitzen auf 100° erfolgt nur eine sehr unvollständige Umsetzung, bei 110—120° aber tritt bereits eine tiefgreifende Zersetzung ein. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich Druck und die neben Jodkalium vorhandene dunkle Flüssigkeit liess während des Abfiltrirens noch absorbirtes Gas entweichen. Es wurde wiederholt abdestillirt und auskrystallisirendes Jodkalium beseitigt, schliesslich die auf ein sehr kleines Volumen gebrachte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine schwärzliche, von einzelnen Kryställchen durchsetzte, syrupöse Masse, welche beim Oxydiren mit einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat ein rothes saures Harz mit der Eisenchloridreaction des Brenzkatechins, bei der trockenen Destillation weisse Nadeln gab. Da eine Reinigung des schwarzen Syrups nicht gelang, wurde die Hauptmasse desselben trocken destillirt. Das feste Destillat wurde durch Umkrystallisiren aus Weingeist und heissem Wasser, zuletzt unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Man erhält so lanzettförmige Blätter oder dicke Prismen, beim raschen Auskrystallisiren kleine Nadeln. Der Körper schmilzt bei 109—110°, ist in der Kälte geruchlos, sublimirt bei 100° langsam unter Verbreitung eines sehr angenehmen vanilleähnlichen Geruches, reagirt neutral und gibt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid- oder Bleizuckerlösung keine Reaction. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, und lässt sich aus wässeriger Lösung mit Äther ausschütteln. Er krystallisirt wasserfrei.

0·1545 Grm. Substanz gaben 0·3580 Grm. CO_2 und 0·0770 Grm. H_3O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3$
C	63·20%	63·16%
H	4·82%	5·26%

Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel des Vanillins und es liegt vielleicht ein Isomeres desselben vor. Eine Wiederholung der Verbrennung wurde, so wünschenswerth sie auch

wegen des Deficits im Wasserstoff gewesen wäre, durch den Mangel an Material unmöglich gemacht. Ob der Körper mit dem von Tiemann und Will[1] angekündigten Isovanillin identisch ist, lässt sich wegen der Dürftigkeit der vorliegenden Angaben nicht entscheiden.

Die Darstellung des Opiansäuremethyläthers wurde ferner nach den für den Äthyläther benützten Methoden versucht. Einerseits wurde nach Anderson[2] in eine Lösung von opiansaurem Kali in Methylalkohol unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich stark roth zu färben begann, wobei sich Chlorkalium ausschied, anderseits wurde nach Wöhler[3] Opiansäure mit Methylalkohol übergossen und unter Erwärmen SO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. In beiden Fällen wurde ein Gemenge von Opiansäureäther mit unveränderter Opiansäure erhalten, für dessen Trennung sich keine brauchbare Methode auffinden liess.

Daher ist es weitaus am zweckmässigsten, die sehr glatte Einwirkung des Jodmethyls auf opiansaures Silber zur Darstellung des Methyläthers zu verwerthen. Feingepulvertes opiansaures Silber wird mit Methylalkohol übergossen, dann die berechnete Menge Jodmethyl hinzugefügt und umgeschüttelt. Es tritt beträchtliche Erwärmung ein (wenn man sehr wenig Methylalkohol angewendet hat, bis zum Sieden, so dass durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden muss) und statt des Silbersalzes scheidet sich gelbes Jodsilber aus. Es wird noch einige Zeit fleissig umgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen, dann aufgekocht, filtrirt, mit Methylalkohol nachgewaschen und die Lösung sehr stark abdestillirt, schliesslich an der Luft verdunsten gelassen. Hat man so weit abdestillirt, dass der Methylalkohol nicht mehr hinreicht, um bei gewöhnlicher Temperatur den Opiansäureäther in Lösung zu erhalten, so scheidet sich entweder ein schweres Öl ab, oder die Flüssigkeit trübt sich milchig durch suspendirte feine Öltropfen. Die Krystallisation tritt in diesem Falle sofort beim

---

[1] Berl. Ber. XIV. 968.
[2] Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 193.
[3] Ann. Pharm. L., 6.

Übergiessen des Kolbeninhaltes in eine Schale ein. Ein kleiner Theil des Äthers bleibt beim Jodsilber und kann daraus durch Auskochen mit Alkohol gewonnen werden. Es wurden so aus der Opiansäure gegen 80% der theoretischen Menge an Methyläther erhalten. Derselbe bildet theils grosse, messbare, sechseckige Tafeln, theils rosettenförmig gruppirte Nadeln. Zur Befreiung von einer kleinen Menge noch anhaftender brauner Schmiere kann die partielle Krystallisation aus Alkohol dienen.

Der Opiansäuremethyläther ist leicht löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Essigäther; schwerer, aber auch noch ziemlich löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Beim raschen Verdunsten seiner Lösung in Äthylalkohol oder Schwefelkohlenstoff erhält man ihn in feinen, zu baumförmigen Gebilden angeordneten Nadeln. Aus starkem Weingeist krystallisirt er in centimeterlangen, platten, schräg abgestutzten Nadeln, aus heissem Äther in messbaren glasglänzenden, vierseitigen, dicken Tafeln oder sehr kurzen, dicken, schiefen Prismen. Die aus Alkohol erhaltenen messbaren Tafeln sind bereits erwähnt worden. Herr Professor von Lang hat mich durch die Untersuchung dieser beiden Krystallisationen, ebenso wie durch die Ausführung aller noch zu erwähnenden Krystallmessungen, zu grossem Danke verpflichtet. Über die Krystalle des Opiansäuremethyläthers theilte er mir Folgendes mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0{\cdot}7302 : 1 : 2{\cdot}0356$.

$ac = 92° 6'$.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle waren plattenförmig durch das Vorherrschen der Fläche 001, bei den aus Äther erhaltenen waren nebst dieser Fläche auch noch die Flächen 111 stärker entwickelt. Ausserdem wurden noch beobachtet die Flächen 110, 101 und 100.

Der Äther schmilzt bei 83—85° und bleibt, einmal geschmolzen, auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig. Der Schmelzpunkt ist übrigens nicht scharf. Schon bei 63° beginnt gewöhnlich die Substanz zu erweichen. Den verhältnissmässig schärfsten Schmelzpunkt zeigen die aus Äther oder Weingeist erhaltenen Krystalle. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt sich der Opiansäureäther theilweise sublimiren.

Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennung einer aus Methylalkohol auskrystallisirten und zwischen Fliesspapier abgepressten Probe ermittelt.

0·2277 Grm. Substanz gaben 0·4921 Grm. CO_2 und 0·1189 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5$
C	58·94%	58·93%
H	5·80%	5·36%

Durch Kalilauge wird der Äther leicht verseift. In heissem Wasser ist er schwer, in kaltem fast unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt anfangs neutral. Wird eine heisse Lösung rasch abgekühlt, so trübt sie sich zuerst milchig und erst später wird sie unter Abscheidung von Nadeln klar. Bei längerem Kochen mit Wasser wird der Äther verseift. Dass die Löslichkeit desselben in heissem Wasser, aber nicht lediglich auf der Verseifung beruht, sondern auch der Äther als solcher in Lösung geht, wurde an Proben, welche aus einer durch möglichst kurzes Erhitzen bereiteten wässerigen Lösung auskrystallisirten, sowohl durch den bei 83—85° gefundenen Schmelzpunkt, als auch durch die Analyse bewiesen.

0·2298 Grm. Substanz gaben 0·4916 Grm. CO_2 und 0·1152 Grm. H_2O.

		Berechnet für	
	Gefunden	$C_{11}H_{12}O_5$	$C_{10}H_{10}O_5$
C.....	58·34%	58·93%	57·14%
H	5·57%	5·36%	4·76%

Es schien wünschenswerth, dies ausdrücklich festzustellen, weil Wöhler[1] vom Opiansäureäthyläther angibt, er sei als solcher in Wasser unlöslich.

II. Saure Methyläther der Hemipinsäure; Constitution der Opiansäure und Hemipinsäure.

Die Oxydation des Opiansäureäthers zu saurem Hemipinsäureäther begegnet sehr bedeutenden Schwierigkeiten. Einmal

[1] Annal. Pharm. L. 6.

wird, mag man die Versuchsbedingungen wie immer modificiren, ein beträchtlicher Theil des angewendeten Oxydationsmittels nicht zur Oxydirung der Aldehydgruppe, sondern zur totalen Verbrennung eines Theiles der Substanz verwendet. Der Opiansäureäther gleicht, was die Beständigkeit der Aldehydgruppe betrifft, vollkommen der freien Opiansäure. Ich habe zur Darstellung von Hemipinsäure Opiansäure mit der berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$ in stark schwefelsaurer Lösung bis zur vollständigen Reducirung des $K_2Cr_2O_7$ gekocht, aber dabei nicht einmal ein Drittel der angewendeten Opiansäure in der Form von Hemipinsäure, mehr als die Hälfte unverändert zurückerhalten. Ein sehr kleiner Theil nur wurde ganz verbrannt, was auch begreiflich ist, da die totale Verbrennung der Opiansäure zwanzig Mal mehr Sauerstoff erfordert, als die Überführung in Hemipinsäure.

Eine zweite Schwierigkeit liegt in der leichten Verseifbarkeit des Opiansäureäthers, welche bewirkt, dass im Reactionsproduct nicht nur unveränderter Äther und saurer Hemipinsäureäther, sondern auch Opiansäure und als deren Oxydationsproduct Hemipinsäure vorkommen. Hiedurch ist die Trennung der entstehenden Körper sehr erschwert, besonders da Opiansäure und saurer Hemipinsäureäther in ihren Löslichkeitsverhältnissen keine grossen Unterschiede darbieten.

Die Oxydation wurde zuerst mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung versucht und genau nach der für die vollkommen analoge Oxydation des Isoopiansäuremethyläthers gegebenen Vorschrift von Tiemann und Mendelssohn[1] verfahren; allein hiebei entstand kein saurer Hemipinsäuremethyläther. Mehrere Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessiglösung, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung gaben nicht das gewünschte Resultat. Endlich führte die Variation der Versuchsbedingungen bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wässeriger Lösung zu der gesuchten Verbindung. Nach vielen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

12 Grm. feingepulverter Opiansäuremethyläther (die Anwendung grösserer Portionen ist nicht vortheilhaft) wurden unter

[1] Berl. Ber. X. 398.

lebhaftem Umrühren mit 250 CC. Wasser in einer Porzellanschale auf 90° erwärmt und dann allmälig portionenweise unter stetem Umrühren mit einem Thermometer eine vorgewärmte Lösung von $6^1/_4$ Grm. $KMnO_4$ (etwas mehr als die berechnete Menge) in 100 CC. Wasser hinzugefügt. Während des Eingiessens der Kaliumpermanganatlösung wurde das Erhitzen unterbrochen. Sank die Temperatur unter 80°, so wurde die Eintragung des Oxydationsmittels sistirt und wieder auf 90—95° erhitzt. Das Eingiessen muss derart regulirt werden, dass keine starke Gasentwicklung bemerkbar wird. Die Abscheidung des MnO_2 erfolgt sofort nach dem Zusatz des $KMnO_4$. Die Reactionsflüssigkeit wird dann heiss filtrirt. Das MnO_2 wird auf Fliesspapier getrocknet und zur Gewinnung des darin enthaltenen Opiansäureäthers mit Alkohol ausgezogen. Das farblose Filtrat reagirt neutral, wie dies auch Tiemann und Mendelssohn[1] bei der Oxydation des Isoopiansäureäthers beobachtet haben, obwohl nach der Gleichung

$$3C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)(COH) + 2KMnO_4 =$$
$$= 2C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)(COOK) +$$
$$+ C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)(\mathbf{COOH}) + 2MnO_2 + H_2O$$

eine schwach saure Reaction zu erwarten wäre. Die Lösung trübt sich milchig beim Erkalten und scheidet dann, indem sie zugleich klar wird, flache Nadeln von Opiansäuremethyläther ab. Die hievon abfiltrirte Flüssigkeit wird sehr stark eingedampft, mit rauchender Salzsäure gefällt, filtrirt, mit Äther ausgeschüttelt, dann Salzsäurefällung und Ätherrückstand zusammen aus Wasser umkrystallisirt. Zuerst krystallisirt reiner saurer Hemipinsäuremethyläther, dann Gemenge desselben mit Opiansäure, schliesslich Opiansäure und Hemipinsäure. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit K_2CO_3 neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; dieser nahm aber nur eine sehr kleine Menge einer rothen Schmiere auf.

Die Ausbeute ist sehr unsicher und abhängig von der Einhaltung des richtigen Tempos beim Eintragen des Kaliumpermanganats und vom fleissigen Umrühren. In gut geleiteten Operationen erhielt ich aus 12 Grm. Opiansäuremethyläther 4—$4^1/_2$ Grm. krystallisirten (wasserhaltigen) sauren Hemipinsäuremethyläther

[1] Berl. Berl. X. 398.

und daneben 4 Grm. unveränderten Opiansäureäther. Das Übrige erscheint zum grösseren Theile als Opiansäure, theilweise als Hemipinsäure. Nur ein geringer Theil wird ganz verbrannt. Zu bemerken ist noch, dass die Ursache der bei dieser Art des Operirens erhaltenen nicht ungünstigen Ausbeuten nicht lediglich in der dabei eingehaltenen Temperatur zu suchen ist, da ich einmal auch in einem bei circa 50° ausgeführten Versuch leidliche Resultate erhalten habe; das Hauptgewicht ist vielmehr auf die Art des Operirens zu legen.

Der durch Oxydation des Opiansäuremethyläthers erhaltene (α-) saure Hemipinsäuremethyläther (wie ich ihn zur Unterscheidung von seinem gleich zu beschreibenden Isomeren nennen will) bildet, aus Wasser krystallisirt, spröde, mehrere Millimeter lange, flache, schmale, glänzende Nadeln und schmilzt im Krystallwasser bei 96—98°, entwässert bei 121—122°. Er ist in heissem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol und besonders in Essigäther, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in siedendem Petroläther. Aus Benzol wurden messbare Krystalle erhalten, über welche Herr Professor v. Lang Folgendes mittheilt:

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1{\cdot}0052 : 1 : 1{\cdot}1325$

$\xi = 112°26'$

$\eta = 100°32'$

$\zeta = 90°16'$.

Vorherrschend sind die Flächen 100 mit 110 und 101; ferner wurden beobachtet die Flächen $\bar{1}01$, 010, $\bar{1}10$ und noch einige untergeordnetere.

Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und gibt mit $FeCl_3$ einen hellgelbbraunen Niederschlag, wird dagegen durch Bleizucker, $AgNO_3$, $BaCl_2$, $FeSO_4$ oder $CuSO_4$ nicht verändert. Der Körper ist eine schwache Säure; beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Kaliumcarbonat wurde Gasentwicklung beobachtet. Der Äther wird durch Kalilauge leicht verseift. Die Identität der erhaltenen Säure mit Hemipinsäure wurde durch Schmelzpunkt und Reactionen sichergestellt. Sie gibt nämlich so wie die aus Opiansäure dargestellte Hemipinsäure mit Eisenchlorid

einen hellgelbbraunen Niederschlag, mit Bleizuckerlösung eine weisse Fällung, welche sich im Überschuss des Reagens leicht löst und beim Kochen aus dieser Lösung wieder herausfällt; mit salpetersaurem Silber entsteht in der Kälte kein Niederschlag; kocht man aber, so fällt entweder sofort, oder nach dem Erkalten ein schweres, weisses Krystallpulver aus.

Der (α-)saure Hemipinsäuremethyläther verwittert schon im Exsiccator; zur Verbrennung wurde er bei 100° getrocknet.

I. 0·2152 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0163 Grm. Wasser. Die so erhaltene wasserfreie Substanz (0·1989 Grm.) lieferte 0·4018 Grm. CO_2 und 0·0925 Grm. H_2O.

II. 0·2832 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0213 Grm. Wasser.

III. 0·2050 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0150 Grm. Wasser.

IV. 0·5495 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0535 Grm. Wasser.

0·2287 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·4566 Grm. CO_2 und 0·1002 Grm. H_2O.

Die Analysen I bis III wurden mit aus heissem Wasser auskrystallisirten Proben, IV mit einer langsam aus einer Benzollösung abgeschiedenen, nicht ganz aschefreien ausgeführt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6+1aq.$
	I	II	III	
Wasserverlust in %	7·57	7·52	7·32	6·98

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6+1^1/_2$ aq.
	IV	
Wasserverlust in %	9·74	10·11

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6$
	I	IV	
C	55·09%	54·55%	55·00%
H	5·17%	4·87%	5·00%.

Zur Vervollständigung des Beweises dafür, dass der vorliegende Körper ein saurer Hemipinsäuremethyläther war, wurde ein Salz dargestellt. Da Anderson[1] bei der Darstellung von

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 196.

Salzen des von ihm beschriebenen sauren Hemipinsäureäthyläthers auf Schwierigkeiten gestossen war, schien es geboten, die Einwirkung von überschüssigen Alkalien auf die Äthersäure zu vermeiden. Sie wurde daher mit etwas weniger als der theoretischen Menge Na_2CO_3 zusammen unter Erwärmen in Wasser gelöst, die erkaltete Lösung zur Entfernung des kleinen Überschusses an saurem Hemipinsäureäther mit Äther ausgeschüttelt und dann am Wasserbad sehr stark eingedampft.

Da nichts auskrystallisirte, wurde die Lösung über Schwefelsäure gestellt, wobei sie zunächst zu einem Syrup, dann zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknete. Übergiesst man diese mit Alkohol, so wird sie weiss und löst sich. Die alkoholische Lösung wurde wieder in den Exsiccator gebracht. Sie dickte zu einem Syrup ein und erstarrte endlich, indem sich ein weisser krystallinischer Kuchen bildete. Erhitzt man das so erhaltene Natriumsalz des (α-)sauren Hemipinsäuremethyläthers (α-Methylnatriumhemipinat) im Capillarrohr, so zeigt es erst über 200° Anzeichen von Zersetzung, indem es sich dunkel färbt. Die wässerige Lösung gibt Niederschläge mit Eisenchlorid und Bleizucker, in concentrirter Lösung auch mit Silbernitrat. Der Bleiniederschlag ist im Überschuss des Fällungsmittels leicht löslich.

Das durch Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhaltene Methylnatriumhemipinat enthält noch Wasser, welches erst bei 100° vollständig entweicht.

0·3901 Grm. des im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes verloren bei 100° noch 0·0177 Grm. Wasser. Die so erhaltene wasserfreie Substanz (0·3724 Grm.) lieferte 0·1061 Grm. Na_2SO_4

	Gefunden	Berechnet[1] für $C_{11}H_{11}NaO_6$		
		$+\frac{1}{2}$aq.	$+\frac{2}{3}$aq.	+aq.
Wasserverlust in % des exsiccatortrockenen Salzes	4·54	3·32	4·38	6·43

[1] Auf die Wasserbestimmung kann kein Werth gelegt werden, da sich nicht feststellen liess, in welchem Moment das mechanisch beigemengte Lösungsmittel vollständig verdunstet war und das Krystallwasser zu entweichen begann.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NaO_6$
Na in % des wasserfreien Salzes	9·24	8·78

Anderson[1] hatte durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Lösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol einen sauren Hemipinsäureäthyläther erhalten. Es war nun von hohem Interesse, die analoge Reaction mit Methylalkohol zu studiren. Entstand dabei ein mit dem (α-)sauren Hemipinsäuremethyläther isomerer Äther, so war dies für die Constitution der Hemipinsäure entscheidend; entstand dagegen derselbe Äther, so konnte zwar auf die Constitution der Hemipinsäure nichts geschlossen werden, wohl aber war der sehr weitläufige und unsichere Weg der Darstellung dieses Äthers aus Opiansäure, respective deren Äther, umgangen.

In die Lösung von 5 Grm. Hemipinsäure in absolutem Methylalkohol wurde unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich roth zu färben begann, dann ein grosser Theil des Alkohols abdestillirt, und, da nichts auskrystallisirte, bis zum Eintritt einer Trübung mit Wasser verdünnt. Es fiel ein braunes Harz aus, welches abfiltrirt wurde. Die Lösung wurde eingedampft und krystallisiren gelassen. Es schied sich ein Öl ab, welches später erstarrte, daneben auch warzenförmig gruppirte Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Äther liess sich die Substanz leicht reinigen.

Sie schmilzt bei 137—138°, ist leicht löslich in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther und heissem Xylol (krystallisirt daraus beim Erkalten), schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. Beim Verdunsten der in einer Eprouvette befindlichen Lösungen der Substanz in Eisessig oder Essigäther ziehen sich an den Glaswänden moosartige Gebilde hinauf, aus den Lösungen in Äthylalkohol und Benzol eisblumenartig verzweigte, krumme Nadeln. Aus Alkohol erhält man daneben sternförmig gruppirte Prismen, aus Benzol Platten. Aus Chloroform wurden grössere Krystalle erhalten. Herr Prof. v. Lang schreibt darüber:

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 195.

Krystallsystem: Rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 0 \cdot 6248 : 1 : 0 \cdot 7581$.

Da sämmtliche Flächen (100, 010, 110, 011) abgerundet waren, konnte das Krystallsystem nur näherungsweise ermittelt werden, doch scheint auch das optische Verhalten für das rhombische System zu sprechen.

Die wässerige Lösung des Körpers reagirt schwach sauer und gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit Bleizucker einen Niederschlag.

Die Substanz krystallisirt wasserfrei.

0·2563 Grm. Substanz gaben 0·5177 Grm. CO_2 und 0·1161 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6$
C	55·09%	55·00%
H	5·03%	5·00%

Es liegt also ein saurer Hemipinsäuremethyläther vor, welcher sich durch Krystallform, Schmelzpunkt, Leichtlöslichkeit in Wasser, den Mangel eines Niederschlages mit Eisenchlorid und des Krystallwassers scharf von dem aus Opiansäureäther erhaltenen unterscheidet und daher mit diesem isomer ist. Er mag (β-)saurer Hemipinsäuremethyläther heissen.

Bemerkenswerth ist, dass der von Anderson[1] durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die äthylalkoholische Lösung der Hemipinsäure erhaltene saure Äthyläther nach seinen Eigenschaften nicht dem auf analoge Weise entstandenen Methyläther, sondern dem aus Opiansäureäther erhaltenen entspricht. Beide sind schwer löslich in Wasser, geben mit Eisenchlorid einen Niederschlag und enthalten Krystallwasser, so dass in ihnen wohl die gleiche Stellung der Alkoholradicale angenommen werden darf. Es scheint also die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die methyl- und äthylalkoholische Lösung von Hemipinsäure nicht analog zu verlaufen.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 195.

Aus der Existenz zweier isomerer saurer Hemipinsäuremethyläther folgt nach den eingangs gegebenen Auseinandersetzungen für die Hemipinsäure die Constitutionsformel

$$C_6H_2\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (2)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\end{cases},$$

für die Opiansäure

$$C_6H_2\begin{cases}COH\ (1)\\COOH\ (2)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\end{cases},$$

für den durch Oxydation des Opiansäuremethyläthers

$$C_6H_2\begin{cases}COH\ (1)\\COOCH_3\ (2)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\end{cases}$$

erhaltenen (α-)sauren Hemipinsäuremethyläther

$$C_6H_2\begin{cases}COOH\ (1)\\COOCH_3\ (2)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\end{cases},$$

endlich für den (β-)sauren Hemipinsäuremethyläther

$$C_6H_2\begin{cases}COOCH_3\ (1)\\COOH\ (2)\\OCH_3\ (3)\\OCH_3\ (4)\end{cases}.$$

III. Zersetzung der beiden sauren Hemipinsäuremethyläther beim Erhitzen für sich.

In der Erwartung, aus dem (α-)sauren Hemipinsäuremethyläther durch Abspaltung des freien (in der Protocatechusäure-

stellung befindlichen) Carboxyls den Methyläther der von der sechsten, noch unbekannten Dioxybenzoësäure abstammenden Dimethyldioxybenzoësäure zu bekommen, wurde entwässerter Äther in einer tubulirten Retorte im Kohlensäurestrom mittelst eines Ölbades durch zwei Stunden auf 200—220° erhitzt. Bis auf eine geringe kohlige Abscheidung sublimirte alles unter Gasentwicklung vom Boden der Retorte weg in den Hals. Nur ein ganz minimaler Theil verflüchtigte sich bis in die Vorlage. Dieser schmolz bei 78—81° und zeigte einen entfernt an Umbelliferon erinnernden Geruch. An eine Untersuchung war wegen der geringen Menge nicht zu denken. Der Retorteninhalt wurde mit Alkohol herausgeschwemmt, durch Kochen in Lösung gebracht,[1] von der Kohle filtrirt, die Lösung stark abdestillirt und über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der weisse Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht und das Ungelöste durch neuerliches Auskochen mit Benzol und schliesslich Xylol gereinigt. So erhielt man ein weisses Pulver, welches bei 177—178° unter Aufschäumen schmolz und, über den Schmelzpunkt erhitzt, ein aus Nadeln bestehendes, bei 166° schmelzendes Sublimat (Hemipinsäureanhydrid) lieferte. Die wässerige Lösung reagirte sauer und gab mit Eisenchlorid, Bleizucker und Silbernitrat alle Reactionen der Hemipinsäure.

---

[1] Beiläufig sei bemerkt, dass mit dem bei den ersten, nicht im gewünschten Sinne verlaufenen Oxydationen des Opiansäuremethyläthers erhaltenen Gemenge von Opiansäure, Hemipinsäure und unverändertem Opiansäureäther, dessen Natur damals noch nicht aufgeklärt war, derselbe Versuch (Erhitzen auf 180—190°) als Vorversuch gemacht wurde. Man erhielt damals unter anderem einen in Alkohol schwer löslichen Körper, der über 200° schmolz und nach der Analyse wahrscheinlich das von Matthiessen und Wright (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 65) beschriebene, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehende Condensationsproduct der Opiansäure $C_{40}H_{38}O_{19}$ ist.

0·1903 Grm. Substanz gaben 0·4095 CO_2 und 0·0854 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{38}O_{19}$
C	58·69%	58·39%
H	4·99%	4·62%

Ich beabsichtige, das Condensationsproduct der Opiansäure näher zu untersuchen.

Es lag also wasserfreie Hemipinsäure vor, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0·2165 Grm. Substanz gaben 0·4190 Grm. CO_2 und 0·0880 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C.....	52·78%	53·10%
H	4·52%	4·42%.

Da die Hemipinsäure nicht unzersetzt sublimirt, ist sie offenbar durch die Einwirkung des in den angewendeten Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Xylol) enthaltenen Wassers auf primär gebildetes Hemipinsäureanhydrid entstanden.

Der vom Benzol aufgelöste Theil des Reactionsproductes wurde durch Abdestilliren vom Lösungsmittel befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser, schliesslich durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. So erhielt man spröde, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142°. Sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, sehr leicht in Methylalkohol, Eisessig, Essigäther, leicht in Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Chloroform, heissem Benzol, Xylol, schwer in Schwefelkohlenstoff. Beim Verdunsten der Lösungen erhält man aus Benzol oder Xylol flache Prismen, aus Methylalkohol büschelförmig geordnete Nadeln, aus Äther, Eisessig oder Essigäther anscheinend rechteckige Tafeln. Die aus Essigäther erhaltenen sind messbar. Herr Prof. v. Lang hat Folgendes beobachtet:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1·3596 : 1 : 0·5723$,

$ac = 90°36'$.

Die Krystalle sind plattenförmig durch das Vorherrschen der Fläche 100; beobachtet wurden noch die Flächen 101, $\bar{1}01$, 110. Die zur Symmetrieebene parallelen Flächen spiegeln sehr gut und geben bei wiederholter Messung genau dieselbe geringe Abweichung vom rhombischen System.

Die wässerige Lösung des Körpers reagirt sauer und gibt mit Eisenchlorid-, dagegen nicht mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag. Beim Verseifen durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge, Ansäuern und Ausschütteln erhält man

eine Säure, welche gegen die Lösungen von Eisenchlorid, Bleizucker und Silbernitrat das Verhalten der Hemipinsäure zeigt, bei 178—179° unter Aufschäumen schmilzt und ein aus langen Nadeln bestehendes Sublimat vom Schmelzpunkt 164—166° gibt, also Hemipinsäure ist. Hiedurch ist die bei 141—142° schmelzende Substanz als ein saurer Hemipinsäureäther charakterisirt. Die Verbrennung ergab, dass es saurer Hemipinsäureäthyläther war.

Die Substanz verliert ihr Krystallwasser grösstentheils schon im Exsiccator.

0·1875 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0·0178 Grm. Wasser ab.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6+1^1/_2$aq.
Wasserverlust in %	9·49	9·61.

0·1669 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0·3453 Grm. CO_2 und 0·0837 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56·42	56·69
H	5·57	5·51.

Ein Kalisalz wurde in Form eines strahligen Krystallkuchens erhalten, konnte aber für die Analyse nicht genügend gereinigt werden.

Der Körper stimmt in seinen Eigenschaften, insbesondere dem Krystallwassergehalt, der Löslichkeit, dem mit Eisenchlorid entstehenden Niederschlag, mit dem von Anderson[1] beschriebenen sauren Äthyläther überein. Nur den Schmelzpunkt habe ich um 9° höher gefunden. Ich stehe aber nicht an, trotzdem die beiden Verbindungen für identisch zu erklären, da der Schmelzpunkt selbst durch Spuren von Verunreinigungen um ein paar Grade herabgedrückt wird, und die Substanz Neigung zeigt, schon vor dem Schmelzpunkt zu erweichen.

Der saure Äther entsteht offenbar nach der von Matthiessen und Wright[2] zuerst ausgeführten Reaction durch Einwirkung

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 195.

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. 65.

des zum Auflösen verwendeten Alkohols auf das ursprünglich gebildete Hemipinsäureanhydrid. Beim Erhitzen des (α-)sauren Hemipinsäuremethyläthers entsteht also ausschliesslich Hemipinsäureanhydrid. Eine Wiederholung des Versuches in grösserem Massstabe zur Entscheidung der Frage, ob das weggehende Gas nach der Gleichung

$$2C_8H_8O_2(COOH)(COOCH_3) = 2C_8H_8O_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_2H_4 + 2H_2O$$

Äthylen, oder gemäss der Gleichung

$$C_8H_8O_2(COOH)(COOCH_3) = C_8H_8O_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + CH_4O$$

Methylalkoholdampf ist, konnte wegen Materialmangels nicht durchgeführt werden.

Das auffallende Verhalten des (α-)sauren Hemipinsäuremethyläthers liess es wünschenswerth erscheinen, auch den β-Äther der gleichen Reaction zu unterziehen. Auch hiebei entstand ausschliesslich Hemipinsäureanhydrid. Erhitzt man eine Probe in einer Eprouvette über den Schmelzpunkt, bis die Gasentwicklung aufhört, so destillirt ein Theil ab. Beim Abkühlen erstarrt alles zu Nadeln, welche durch Kochen mit Wasser in Hemipinsäure übergehen. Diese wurde an den charakteristischen, fast centimeterlangen Prismen, dem Schmelzpunkt und den Reactionen (Niederschläge mit Eisenchlorid und Bleizucker; der Bleiniederschlag im Überschuss des Fällungsmittels löslich, fällt beim Kochen wieder heraus; Niederschlag mit Silbernitrat nach dem Kochen) sicher als solche erkannt. Zum Überfluss wurde noch eine Verbrennung gemacht.

0·0772 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1491 Grm. CO_2 und 0·0330 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C.....	52·67%	53·10%
H.....	4·75%	4·42%.

Ein anderes Product war nicht nachweisbar.

Hier mag noch eine Notiz über die Löslichkeitsverhältnisse des Hemipinsäureanhydrids Platz finden. Es ist sehr löslich in heissem Benzol und Xylol und besonders (auch in der Kälte) in Essigäther, in der Hitze leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Beim Erkalten scheiden sich aus den Lösungen in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, Benzol und besonders schön aus Xylol Nadeln ab.

IV. Destillation des (α-)sauren Hemipinsäuremethyläthers mit Kalk.

Da die Kohlensäureabspaltung aus dem (α-)sauren Hemipinsäuremethyläther durch Erhitzen für sich nicht gelang, wurde die Destillation mit Kalk versucht, allein auch hiebei der gesuchte Methyläther der dimethylirten sechsten Dioxybenzoësäure nicht erhalten.

Es konnten isolirt werden:

A. Ein abdestillirendes hellgelbes, neutral reagirendes Öl, welches beim Verseifen mit Kalilauge eine in Äther gehende, in Wasser lösliche, in weissen Nadeln krystallisirte Säure vom Schmelzpunkt 164—165° lieferte. Diese gab mit Eisenchlorid nur eine gelbe Färbung, mit Bleizucker keinen Niederschlag. Beim Verschmelzen mit Kali entsteht aus ihr eine Säure vom Schmelzpunkt 188—190°, welche mit Eisenchlorid die Protocatechusäurereaction gab. Das Öl ist daher wohl unreiner Dimethylprotocatechusäuremethyläther.

B. Eine Spur eines ätherlöslichen und mit Wasserdämpfen flüchtigen Öles, welches mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Bleizucker einen Niederschlag gibt und ammoniakalische Silberlösung reducirt. Der Geruch erinnert an Guajacol.

C. Eine Säure, welche mit sehr wenig Eisenchlorid eine violette, mit etwas mehr eine blaue Farbe gibt (diese verblasst beim Stehen der verdünnten Lösung und geht in Schmutzigrothbraun über; Na_2CO_3 verwandelt sie in Roth), in Wasser sehr löslich ist, schwer in Äther geht und unter Gasentwicklung bei 153—155° schmilzt, also Methylnorhemipinsäure.

D. Eine leicht in Äther gehende, in Wasser schwer lösliche und daraus in Nadeln vom Schmelzpunkt 236—238° krystalli-

sirende Säure. Die neutrale Lösung ihres Ammonsalzes gibt mit Bleizucker und Silbernitrat Niederschläge; der Bleiniederschlag ist im Überschuss des Fällungsmittels löslich, der Silberniederschlag bräunt sich beim Kochen. Also Isovanillinsäure.

E. Eine Säure, die mit Eisenchlorid eine schwache schmutziggrüne Färbung gibt und opak wird. Nach Zusatz von wenig Na_2CO_3 fällt ein schmutzigviolblauer Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz von Na_2CO_3 sich wieder löst, während gleichzeitig die Farbe durch Lila in Weinroth übergeht. Ähnliche Erscheinungen zeigen Gemenge von Hemipinsäure, Methylnorhemipinsäure und Protocatechusäure. Zur Reinigung reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Die Substanzen *B* bis *E* stammen aus dem Retortenrückstande. Dieser wurde nämlich in Salzsäure gelöst, die Lösung erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und die wässerige Lösung des Ätherrückstandes abdestillirt. *B* ging mit den Wasserdämpfen über, *C*, *D* und *E* liessen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser und partielles Ausschütteln mit Äther trennen.

Der Verlauf der Reaction ist in zwei Richtungen besonders beachtenswerth. Einerseits beweist die Entstehung von Dimethylprotocatechusäuremethyläther, dass das Methyl von einem Carboxyl zum andern wandert. In Folge dessen wird gerade das Carboxyl, welches in der zu den Methoxylen benachbarten Stellung sich befindet und durch die partielle Ätherificirung der Hemipinsäure vor der Eliminirung bewahrt werden sollte, abgespalten und es entstehen unter Kohlensäurebildung nur Derivate der Protocatechusäure. Anderseits geht aus der Entstehung der Methylnorhemipinsäure hervor, dass ein im Methoxyl befindliches Methyl ungewöhnlich leicht, sogar vor der Kohlensäure, abgespalten wird, was bei einer Reaction, wie das Erhitzen mit Kalk sehr auffallend ist. Eine geringe Widerstandsfähigkeit des dem Carboxyl benachbarten Methoxyls zeigt sich übrigens in dem ganzen Verhalten der Opiansäure und Hemipinsäure.

V. Zersetzung des (α-)sauren Hemipinsäuremethyläthers mit rauchender Salzsäure.

Die Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf (α-)sauren Hemipinsäuremethyläther wurde in vier unter verschiedenen

Bedingungen angestellten Versuchen studirt. Auch hier zeigte es sich, dass das Carboxyl, welches in der der sechsten Dioxybenzoësäure zukommenden Stellung zu den Hydroxylgruppen sich befindet, durch die Methylirung nicht vor der Abspaltung gesichert werden kann; man erhält kein Derivat der (1, 2, 3) Dioxybenzoësäure.

I. Versuch. 3 Grm. krystallwasserhaltiger, (α-) saurer Hemipinsäuremethyläther wurden mit 21 CC. concentrirter Salzsäure eingeschlossen und $3^1/_4$ Stunden auf 110—130° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck; der Röhreninhalt war dunkel gefärbt und bestand aus Krystallen und einer Flüssigkeit.

II. Versuch. 2 Grm. krystallisirter Äther wurden mit 8 CC. rauchender Salzsäure am Rückflusskühler 3 Stunden gekocht. Die Krystalle lösten sich rasch auf und es trat der Geruch von Chlormethyl auf. Die klare, gelbliche Flüssigkeit schied beim Erkalten Krystallnadeln ab.

III. Versuch. 5 Grm. Äther wurden mit 20 CC. rauchender Salzsäure in eine Röhre eingeschlossen und etwas mehr als 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck; der aus Krystallen und einer Flüssigkeit bestehende Röhreninhalt war ungefärbt.

IV. Versuch. 6 Grm. Äther wurden mit 20 CC. rauchender Salzsäure in eine Röhre eingeschlossen und etwas mehr als $1^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck. Beim Verdünnen des farblosen, aus glänzenden Krystallen und einer Flüssigkeit bestehenden Röhreninhaltes mit Wasser trübt sich die Lösung, die Krystalle verwandeln sich in eine flockige, weisse, undurchsichtige Masse und es entwickelt sich viel Gas. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde filtrirt. Eine Wiederholung dieses Versuches in grösserem Massstabe zum Zwecke des Studiums der beim Wasserzusatz eintretenden Reaction war wegen Materialmangels unmöglich.

Bei den Versuchen I, II und III befand sich Kohlensäure unter den entweichenden Gasen. Die Aufarbeitung war in allen vier Fällen die gleiche. Es wurde zuerst mit Wasser verdünnt und filtrirt, dann mit Wasser gewaschen, wobei ein Theil des Filterrückstandes in Lösung ging. Bei den drei ersten Versuchen wurde das ungelöst Gebliebene in Wasser, worin es selbst bei

Siedhitze ziemlich schwer löslich ist, aufgelöst und (beim ersten Versuch) von einer kleinen Menge eines schwarzbraunen Pulvers filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte sofort eine Säure in glänzenden, flachen, drusenförmig angeordneten, krystallwasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 250°. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gab mit Silbernitrat- und Bleizuckerlösung Niederschläge. Der Bleiniederschlag ist im Überschusse des Fällungsmittels löslich, der Silberniederschlag bräunt sich beim Kochen langsam. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz keine Reaction. Sie zeigt also die Eigenschaften der Isovanillinsäure. Für die Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt. Die heisse Lösung wurde von einer kleinen Menge eines braunen Pulvers filtrirt und schied beim Erkalten schöne Prismen ab, welche allerdings nicht vollkommen farblos waren, aber den Schmelzpunkt 250° zeigten und bei der Analyse befriedigende Resultate gaben. Aus der alkoholischen Mutterlauge erhält man durch Ausfällen mit Wasser noch eine zweite reine Fraction vom Schmelzpunkt 251°.

0·2302 Grm. der aus Alkohol auskrystallisirten Substanz gaben 0·4801 Grm. CO_2 und 0·1011 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4$
C.....	56·88%	57·14%
H.....	4·88%	4·76%.

Beim Versuch IV entstand keine Isovanillinsäure; der Filterrückstand ist in Wasser leicht löslich und besteht aus denselben Säuren, welche in der sofort zu besprechenden Ausschüttlung mit Äther enthalten sind.

Die Filtrate wurden wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand durch fractionirte Krystallisation aus Wasser in seine Gemengtheile zerlegt. Man erhielt so in allen Fällen Methylnorhemipinsäure, und zwar im Versuch I neben Protocatechusäure, bei allen anderen Versuchen neben Hemipinsäure. Die Methylnorhemipinsäure ist löslicher als die beiden anderen Säuren.

Die Protocatechusäure wurde unter Anwendung von Thierkohle als weisse, undeutlich krystallinische, bei 187—189° schmelzende Masse erhalten, welche Neigung zeigte, an den Gefässwänden hinaufzukriechen und sich braun zu färben. Sie

wurde an den Farbenreactionen mit Eisenchlorid- und Sodalösung, an dem mit Bleizucker entstehenden Niederschlag, sowie daran erkannt, dass sie ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reducirt und 1 Molekül Krystallwasser enthält.

0·1685 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0·0161 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4+aq.$
H_2O.....	9·55%	10·47%.

0·1524 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0·3044 Grm. CO_2 und 0·0561 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C.....	54·47	54·55
H.....	4·09	3·90.

Die Hemipinsäure wurde an ihren Eigenschaften, dem Verhalten gegen Eisenchlorid, Bleizucker und Silbernitrat, sowie an dem beim Sublimiren erhaltenen Anhydrid erkannt. Zur Vervollständigung des Identitätsbeweises diente die Analyse.

0·1338 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0187 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6+2^1/_2aq.$
Wasserverlust in %...	16·25	16·61.

0·1151 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0·2251 Grm. CO_2 und 0·0467 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C.....	53·34%	53·10%
H.....	4·51%	4·42%.

Unveränderter (α-) saurer Hemipinsäuremethyläther liess sich selbst bei Versuch IV nicht isoliren.

Die Methylnorhemipinsäure habe ich zuerst als krystallinische Masse mit dem, den Angaben von Beckett und Wright[1] ent-

[1] Jahresbericht für 1876, S. 809.

sprechenden Schmelzpunkte 152—155° erhalten. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Sie giebt mit Bleizuckerlösung einen weissen, im Überschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, mit ganz wenig Eisenchlorid eine violette, mit etwas mehr $FeCl_3$ eine tiefblaue Färbung, welche mit Spuren von Soda durch Violett in Weinroth übergeführt wird, bei Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid aber zu einem schmutzigen Carminroth verblasst. Die mit überschüssigem $FeCl_3$ versetzte Lösung der Säure gibt mit Soda keine Farbenveränderung, sondern lässt sofort Eisenoxyd herausfallen. Ist die Säure mit Protocatechusäure verunreinigt, so tritt ebenfalls zuerst die violette und blaue Färbung mit Eisenchlorid auf, die dann bei Zusatz von mehr des Reagens durch die grüne Protocatechusäurereaction verdrängt wird. Bei einer Verunreinigung mit erheblichen Mengen Hemipinsäure tritt zuerst ebenfalls die violette und blaue Farbe auf, jedoch meist wenig intensiv und unrein. Dann fällt ein Niederschlag aus und man sieht alles in einer schmutzig-gelbgrünen oder bläulichen Mischfarbe. Lässt man aber einige Zeit stehen, so setzt sich der gelbe Niederschlag einigermassen aus der blauen Flüssigkeit ab.

Bei der kleinen Menge der erhaltenen Methylnorhemipinsäure habe ich es nicht für räthlich gefunden, dieselbe ohne Weiteres zu analysiren, da einerseits eine mit Protocatechusäure oder Hemipinsäure verunreinigte Substanz den richtigen Schmelzpunkt zeigen kann, anderseits ich beobachtet hatte, dass gerade Fractionen, welche ihrer Eisenreaction nach rein zu sein schienen, besonders solche, welche aus ganz concentrirter, heisser, wässeriger Lösung beim Erkalten sich abgeschieden hatten, bisweilen einen höheren, über 160° steigenden, aber sehr wenig scharfen Schmelzpunkt zeigten. Es lag nahe, zu vermuthen, dass in solchen Fällen ein Gemenge der von Beckett und Wright beschriebenen krystallwasserhältigen Säure mit wasserfreier vorliege. Man konnte aber ein solches Gemenge nicht zu entwässern versuchen, da nach den Angaben der genannten Forscher die Säure ihr Krystallwasser bei 100° unter theilweiser Zersetzung verliert. Man erhält aber die Säure leicht wasserfrei, wenn man die krystallwasserhältige Substanz vom Schmelzpunkt 152—155° in annähernd wasserfreiem Äther auflöst und nach dem theilweisen Abdestilliren erkalten lässt. Es fällt dann ein weisses oder

gelbliches Pulver aus, welches nach mehrmaliger Wiederholung der Operation bei 223—225° unter Gasentwicklung schmilzt, krystallwasserfrei ist und im Übrigen alle Eigenschaften der Methylnorhemipinsäure zeigt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·1696 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0·3165 Grm. CO_2 und 0·0600 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_6$
C	50·90	50·94
H	3·93	3·77.

Die Methylnorhemipinsäure geht selbst bei wiederholtem Ausschütteln nur sehr unvollständig in den Äther. Man versetzt daher die mit Äther ausgeschüttelte Reactionsflüssigkeit mit Kaliumcarbonat, bis sie nur mehr schwach sauer reagirt. Nunmehr scheidet sich ein Kalisalz in weissen, feinen Nadeln ab, welche bei 230° schwefelgelb werden und sich zersetzen. Die wässerige Lösung derselben reagirt sauer und gibt mit Bleizucker einen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine blaue, durch Soda in Roth überführbare Farbe. Eine Probe des Salzes wurde in Salzsäure gelöst und ausgeschüttelt, dann der Äther stark abdestillirt und erkalten gelassen. Es schied sich Methylnorhemipinsäure als weisses, bei 223—225° schmelzendes Pulver ab, welches mit Eisenchlorid und Bleizucker die entsprechenden Reactionen gab. Hiernach liegt saures, methylnorhemipinsaures Kali vor, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0·5051 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0322 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7KO_6$+aq.
Wasserverlust in %	6·37	6·72.

0·4729 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·1688 Grm. K_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7KO_6$
K	16·00%	15·60%.

Die vom sauren, methylnorhemipinsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kaliumcarbonat völlig neutralisirt, zur

Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Man erhielt so sehr dünne, glänzende Blätter in kleiner Menge, welche mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung geben, die bei Zusatz von mehr $FeCl_3$ (offenbar under dem Einflusse der freien Säure der Eisenchloridlösung) in Violett und Blau übergeht. Wahrscheinlich liegt das neutrale Kalisalz der Methylnorhemipinsäure vor. Zur Reinigung und Analyse reichte das Erhaltene nicht aus.

Überblickt man die bei der Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf (α-)sauren Hemipinsäuremethyläther entstehenden Producte, so sieht man, dass zuerst der Äther verseift wird und dann die bekannten Einwirkungsproducte des Chlor- oder Jodwasserstoffs auf freie Hemipinsäure entstehen. Methylnorhemipinsäure wurde von Beckett und Wright [1] aus Hemipinsäure mit Jodwasserstoff erhalten und durch Destillation mit Bimssteinpulver in Isovanillinsäure (Methylprotocatechusäure), mittelst der Kalischmelze in Protocatechusäure übergeführt. Isovanillinsäure wurde bereits von Matthiessen und Foster [2] direct aus Hemipinsäure mit rauchender Salzsäure erhalten und als Methylhypogallussäure beschrieben.

Die Reaction zwischen Salzsäure und saurem Hemipinsäuremethyläther verläuft also in folgenden Phasen:

C_6H_2 (COOH (1), $COOCH_3$ (2), OCH_3 (3), OCH_3 (4))

(α-)saurer Hemipinsäuremethyläther.

C_6H_2 (COOH (1), COOH (2), OCH_3 (3), OCH_3 (4))

Hemipinsäure.

C_6H_2 (COOH (1), COOH (2), OH (3), OCH_3 (4))

Methylnorhemipinsäure.

C_6H_2 (COOH (1), OH (3), OCH_3 (4))

Isovanillinsäure.

C_6H_2 (COOH (1), OH (3), OH (4))

Protocatechusäure.

---

[1] Jahresb. f. 1876, S. 809.

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl. II. 378, Suppl. V. 334.

Die benachbarte Stellung des freien Hydroxyls zum Carboxyl in der Methylnorhemipinsäure ist anzunehmen wegen der Reaction mit Eisenchlorid und wegen des von Beckett und Wright gefundenen Zusammenhanges dieser Säure mit der Isovanillinsäure, deren oben aufgeschriebene Formel durch die Untersuchungen von Tiemann und dessen Mitarbeitern über die andere Monomethylprotocatechusäure (Vanillinsäure) wahrscheinlich gemacht ist.

VI. Zersetzung der Hemipinsäure mit Jodwasserstoff.

Ich habe diese, bereits von mehreren Forschern studirte Reaction wiederholt, um, wenn möglich, Derivate der (1, 2, 3) Dioxybenzoësäure aufzufinden. Ich habe auf 5 Grm. Hemipinsäure 40 CC. concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure (ohne Phosphor) angewendet und genau nach der Vorschrift von Liechti[1] operirt,[2] aber nur Methylnorhemipinsäure, Protocatechusäure und ein in Wasser schwer lösliches braunes Pulver enthalten, welches vielleicht unreine Isovanillinsäure ist; dieses Ergebniss steht in völligem Einklange mit den Resultaten von Beckett und Wright.[3]

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 151.

[2] Das freie Jod wurde, um Oxydationserscheinungen zu vermeiden, nicht mit HgO, sondern mit H_2S entfernt.

[3] Jahresber. f. 1876. S. 809.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

3. Mittheilung.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1882.)

Vor etwa einem Jahre[1] beschrieb ich unter obigem Titel ein Verfahren zur Darstellung des Chinolins aus Nitrobenzol, Anilin und Glycerin, welches mit gleich günstigem Erfolge zur Gewinnung substituirter Chinoline dienen kann, wenn substituirtes Anilin und Nitrobenzol dem gleichen Processe unterzogen werden.

So sind schon in der citirten ersten Mittheilung zwei Methylderivate des Chinolins, das —*o*— und —*p*— Toluchinolin beschrieben, die aus —*o*— und —*p*— Amido- und Nitrotoluol entstehen, ferner das α Naphtachinolin, das aus α Amido- und Nitronaphtalin erhalten wird, und in einer zweiten Mittheilung habe ich mit A. Schlosser[2] gezeigt, dass in ganz analoger Weise die drei isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren in drei verschiedene Carbonsäuren des Chinolins überführbar sind, die wir Chinolinbenzcarbonsäuren nannten.

Das Toluchinolin aus —*m*—Toluidin, das in Folgendem beschrieben werden soll, habe ich hauptsächlich desshalb dargestellt, um seinen Siedepunkt mit dem der anderen zwei Toluchinoline zu vergleichen.

Nachdem das —*p*—Toluchinolin höher siedet als die —*o*— Verbindung, nachdem weiter eine gleiche Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der —*p*— und —*o*— Chinolinbenzcarbonsäuren stattfindet, beide aber niederer schmelzen als die —*m*— Säure, welche die am höchsten schmelzende ist, schien es mir noth-

---

[1] Wiener Monatsh. II, 139.

[2] Ebend. II, 518.

wendig festzustellen, ob nicht etwa auch das —*m*—Toluchinolin dem entsprechend höher siede, als die anderen zwei im Benzolkerne methylirten Chinoline.

Das Ausgangsmateriale, das Metanitroparatoluidin wurde nach der Methode von Beilstein zunächst auf Metanitrotoluol verarbeitet. Eine Ausbeute von 67 Percent der theoretischen Menge erzielt man leicht, wenn jenes in der $2^1/_2$fachen Menge Alkohol gelöst mit salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·35 nach Lunge Ber. f. 1878, 1642) gesättigt, sodann durch Kochen am Rückflusskühler zersetzt, und nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben wird. Durch letztere Operation befreit man das Nitrotoluol von einem mitgebildeten Harze, das überaus schwierig und nur theilweise zum Krystallisiren zu bringen ist. Wiederholte Destillation liefert das Nitrotoluol vollständig rein und vom Siedepunkte 226·5 uncorr., 232·2° corr. bei 746 Mm. Barometerstand.

Das Metatoluidin aus dem Nitrotoluol durch Reduction vermittelst Zinn und Salzsäure erhalten, zeigte bei 747·8 Mm. Druck den Sied.epunkt von 1985° uncorr., corr. 202·8°.

Zur Darstellung des —*m*—Toluchinolins wurden 42 Grm. Toluidin, 27 Grm. Nitrotoluol, 100 Grm. Glycerin und 90 Grm. Schwefelsäure in der früher für das Chinolin beschriebenen Weise behandelt, die entstandene Base nach Entfernung des unveränderten Nitrotoluols, durch Alkalischmachen und Einleiten von Wasserdampf isolirt, in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillation gereinigt.

Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proc. des angewendeten Toluidin's.

Das —*m*—Toluchinolin ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach gelber Farbe, deren Geruch dem des —*o*—Toluchinolins sehr ähnlich ist, und das letzterem auch in allen anderen Eigenschaften überaus nahe steht. Es erstarrt nicht bei —20°, in verdünnt schwefelsaurer Lösung zeigt es deutliche blaue Fluorescenz.

Es siedet unter 747 Mm. Druck bei 259·7 corr.

Das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser derselben Temperatur ist:

bei 0° = 1·0839
„ 20° = 1·0722
„ 50° = 1·0576.

0·2525 Grm. lieferten 0·7742 Grm. CO_2 und 0·1435 Grm. H_2O.[1]

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C	83·51	83·91
H	6·31	6·29.

Platindoppelsalz. Die heisse Lösung des —*m*—Toluchinolins in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid vermischt, scheidet je nach Concentration augenblicklich, oder erst beim Erkalten lange orangegelbe glänzende Prismen ab, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in kochendem, am besten in siedender verdünnter Salzsäure löslich sind.

0·2491 Grm. verloren beim Trocknen auf 100 bis 110° 0·0120 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0656 Grm. Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_2H_2Cl_6Pt+2H_2O$
H_2O	4·82	4·90
Pt	26·34	26·63.

Salzsaures —*m*— Toluchinolin. Beim raschen Verdunsten kleiner Mengen der überschüssige Salzsäure enthaltenden alkoholischen Lösung der Base krystallisirt das Salz mitunter sehr leicht in dünnen weissen Nadeln, grössere Quantitäten krystallisiren beim Stehen über Schwefelsäure erst nach Monaten. Die grossen wasserhellen Prismen sind von der dicken Mutterlauge äusserst schwer zu trennen, wesshalb auf die Analyse verzichtet wurde. An die Luft gebracht, werden die hygroskopischen Krystalle bald matt, am Lichte färben sie sich schön carminroth. Diese Färbung sieht man besonders rasch und schön an mit der Salzlösung getränktem Papier.

Schwefelsaures —*m*—Toluchinolin. 2·7 CC. Toluchinolin mit 5 CC. Alkohol vermischt und hierauf mit 1 CC. con-

[1] Die Elementaranalyse ist nach der Kopfer'schen Methode ausgeführt worden.

centrirter Schwefelsäure versetzt, setzen erst nach längerem Stehen kleine Krystalle ab, die dann aber rasch an Zahl und Grösse zunehmen, beim Umschütteln als Krystallbrei ausfallen. Die mit Alkohol gewaschenen und rasch zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle sind trotz des homogenen Aussehens saures Sulfat, das mit geringen Mengen des neutralen Salzes verunreinigt ist. (Gefunden 3·89 und 3·86 Procent H_2O, und in der Trockensubstanz 38·49, 38·73 und 38·86 Percent H_2SO_4; für $C_{10}H_9N$, H_2SO_4 berechnet sich dagegen 41·17 Percent H_2SO_4).

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt liefern sie hübsche weisse Prismen, die in absolutem Alkohol auch in der Hitze nicht, von etwa 60 Percent. Weingeist beim Kochen leicht, in der Kälte jedoch schwer gelöst werden, und die gleichfalls mit Neutralsalz verunreinigt sind, aber einen grösseren Wassergehalt besitzen, als die ersterwähnten. Gefunden: H_2O 7·46, in der Trockensubstanz H_2SO_4 38·06.

Wird bei der Darstellung des Sulfates Schwefelsäure im Überschusse genommen (2·3 CC. Toluchinolin und 1·1 CC. concentrirte H_2SO_4), so resultirt ein Salz, das schon in sehr schwach wässerigem Alkohol beträchtlich löslich ist, dünne Nädelchen bildet, die wasserhältig sind und sehr leicht verwittern. Nach zweimaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewichte lieferten:

0·3672 Grm. 0·4461 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_2(H_2SO_4)_3$
H_2SO_4	....51·11	51·04.

—*m*—Toluchinolinpikrat. Das durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure leicht darstellbare Salz bildet mikroskopische Prismen von sehr intensiv gelber Farbe, ist in Benzol und Alkohol auch in der Kochhitze äusserst schwer löslich und schmilzt bei 206—207° uncorr.

Jodmethylverbindung. Dieselbe wird in der Art wie es beim —*p*—Toluchinolin[1] beschrieben ist, leicht erhalten, ist in Äther fast nicht, schwer in absolutem, leichter in wässerigem

[1] Wiener Monatshefte, II, 161.

Alkohol, am reichlichsten in Wasser löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in langen spröden lichtgelben Nadeln, deren Lösung in Alkohol gelb, in Wasser jedoch nicht gefärbt ist. Die wässerige Lösung trübt sich auf Zusatz von Ätzkali ölig, beim Kochen ist derselbe anfangs chinolinartige, später nachhaltig stechende Geruch bemerkbar, wie bei den Jodmethylverbindungen des Chinolins und der anderen Toluchinoline.

0·2464 bei 100° getrocknet verloren 0·079 Grm. und lieferten 0·1938 Grm. AgJ und 0·0013 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N.CO_3J+{}^1/_2H_2O$
H_2O	3·21	3·06
J.....	43·13	43·19.

Von den vier Toluchinolinen, die nach der gegenwärtigen Anschauung über Constitution des Chinolins erwartet werden können, sind nun drei bekannt, doch nur von zweien derselben, vom —*o*— und —*p*—Derivate ist die Stellung der Methylgruppe sichergestellt. Ob das —*m*—Toluchinolin wirklich ein Metachinolinderivat oder etwa eines von der Stellung 1·4 ist (N = 1), müssen erst spätere Untersuchungen lehren.

In folgender Tabelle sind die Siedepunkte und specifischen Gewichte der drei Toluchinoline zusammengestellt.

	Toluchinolin aus Amidotoluol		
	—*o*—	—*m*—	—*p*—
Corr. Siedepunkt	247·3—248·3	259·7	257·4—258·6
bei Mm. Barometerstand	751·3	747·0	745·0
Specifisches Gewicht, bezogen auf Wasser derselben Temperatur			
bei 0°	1·0852	1·0839	1·0815
„ 20°	1·0734	1·0722	1·0681
„ 50°	1·0586	1·0576	1·0560.

Über einige Nitroproducte aus der Reihe des Brenzcatechins.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1882.)

Nitrobrenzcatechin.

Vor einigen Jahren hat Benedikt[1] beobachtet, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Brenzcatechinlösung ein flüchtiges Nitrobrenzcatechin entsteht. Wir haben diesen Gegenstand weiter verfolgt und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Brenzcatechin wurde in Partien von je 10 Grm. in 500 CC. Äther gelöst und mit 4 CC. rother rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde die braune Flüssigkeit wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther, nach dem Abheben mit dem Scheidetrichter, vorsichtig abdestillirt. Der Rückstand wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Wasserdampf destillirt.

Das gelbe Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, und die nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das flüchtige Mononitrobrenzcatechin bildet lange, weiche, reingelbe Nadeln, welche bei 86° schmelzen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Lösungen färben sich mit Ätzkali intensiv purpurroth, beim Stehen an der Luft geht die Farbe in Braun über. Ätzbaryt erzeugt einen rothen Niederschlag, welcher mit einem Überschusse des Fällungsmittels blauviolett wird.

[1] Wien. Akad. Ber. II, Dec.-Heft 1877.

Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf das Nitrobrenzcatechin ein, es entstehen Kohlensäure und Oxalsäure, aber kein höher nitrirtes Brenzcatechin.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3.NO_2.(OH)_2$
N.....	9·03	9·40.

Ein nichtflüchtiges Mononitrobrenzcatechin findet sich in beträchtlicher Menge in der Flüssigkeit, aus welcher das flüchtige abdestillirt wurde. Es wird am zweckmässigsten durch Ausschütteln mit Äther, Umkrystallisiren aus Xylol, welches die harzigen Verunreinigungen nicht aufnimmt, und endlich aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Es erwies sich als identisch mit dem von Benedikt l. c. ausführlich beschriebenen Nitrobrenzcatechin. Wir erhielten es diesmal in langen, gelblichen, nicht biegsamen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde um 11° höher, nämlich bei 168° gefunden, was seinen Grund wohl in der grösseren Reinheit der Substanz hat.

Nach dem, was über die Schmelzpunkte und über die Flüchtigkeit der Mononitroderivate von Phenolen bekannt ist, erscheint es uns sehr wahrscheinlich, dass der Nitrogruppe im flüchtigen Nitrobrenzcatechin die Stellung $C_6H_3.\overset{1}{OH}.\overset{2}{OH}.\overset{3}{NO_2}$, im nichtflüchtigen die Stellung $C_6H_3.\overset{1}{OH}.\overset{2}{OH}.\overset{4}{NO_2}$ zukomme.

Carboxytartronsäure[1] haben wir als Nebenproduct der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die ätherische Brenzcatechinlösung nicht auffinden können. Vielleicht entsteht dieselbe bei fortgesetzter Einwirkung der Dämpfe der salpetrigen Säure auf eines der beiden Nitrobrenzcatechine.

Nitroeugenol.

Das Eugenol, welches zu den folgenden Versuchen diente, wurde nach der Methode von Wassermann[2] aus Nelkenöl bereitet.

[1] Gruber. Wien. Akad. Ber. 79. II. Jänner-Heft 1879. — v. Barth. Monatshefte f. Chem. I. 1869.

[2] Liebigs Ann. 179.369.

Je 10 Grm. Eugenol wurden in circa 500 CC. Äther gelöst und mit 4 CC. rauchender Salpetersäure versetzt. Aus der rothbraunen Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden die Hauptmasse der nicht in Reaction getretenen Salpetersäure durch tropfenweisen Zusatz von alkoholischer Kalilauge ausgefällt. Dann wurde die Flüssigkeit vom salpetersaurem Kali abgegossen und neuerdings so lange mit alkoholischer Kalilauge versetzt, als noch ein rother Niederschlag von Nitroeugenolkalium entstand.

Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und das freie Nitroeugenol mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Product lässt sich nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Extraction mit siedendem Petroleumäther sofort vollständig rein erhalten. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Nitroeugenols erst in Form gelber Öltropfen ab, dieselben gehen aber nach einigem Stehen in grosse orangerothe Krystalle über.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Dass sich, wie sonst bei der Nitrirung von Phenolen, nicht gleichzeitig ein isomeres Nitroeugenol bildet, erklärt sich aus der Stellung der Seitenketten im Eugenol. Das Eugenol $C_6H_3.\overset{1}{C_3H_5}.OCH_3.\overset{4}{O}H$ lässt nämlich nach der Regel, dass die Nitrogruppe in die Ortho- oder Parastellung zur Hydroxylgruppe eintritt, nur Ein Mononitroproduct zu, welchem die Formel $C_6H_2.\overset{1}{C_3H_5}.\overset{3}{O}CH_3.\overset{4}{O}H.\overset{5}{N}O_2$ zugeschrieben werden muss.

Das Nitroeugenol ist somit ein Orthonitrophenol. Damit ist auch in Übereinstimmung, dass es mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Das Mononitroeugenol besteht aus grossen, glänzenden Krystallen, welche dem Kaliumbichromat täuschend ähnlich sehen. Es schmilzt bei 43—44° und ist unzersetzt destillirbar.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$
C	57·50	57·41
H	5·49	5·26
N	7·01	6·70
O	—	30·62.

Wir verdanken Herrn Professor Ditscheiner die folgenden Angaben über die Krystallform:

Zweifach schiefprismatisch (triclin).

$$a : b : c = 1 : 0{\cdot}5471 : 0{\cdot}6572.$$

Fig. 1.

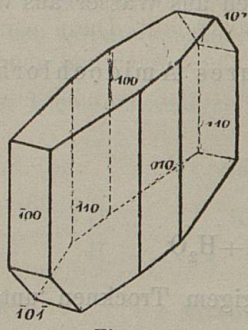
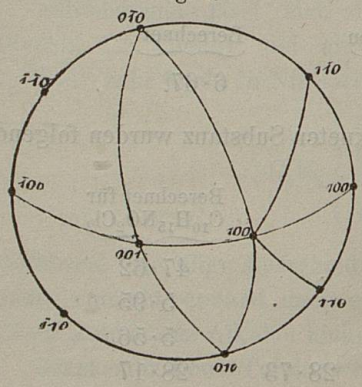


Fig. 2.



$YZ = 97°5'$; $XZ = 82°11'$;
$XY = 91°44'$.

Beobachtete Flächen: 100. 010.001.110.$\bar{1}$10.101:

	Beobachtet	Berechnet
110.100 =	61°24'*	—
$1\bar{1}0$.100 =	62 55*	—
010.100 =	89 13	89°27'
110.010 =	28 7	28 3
$0\bar{1}0$.100 =	—	90 33
$0\bar{1}0$.$1\bar{1}0$ =	27 25	27 38
101.100 =	62 5*	—
001.100 =	97 40*	—
101.001 =	35 25	35 35
101.$1\bar{1}0$ =	83 21*	—
101.110 =	71 38	71 21
001.110 =	87 36	87 31
$\bar{1}\bar{1}0$.001 =	92 30	92 29
$\bar{1}10$.001 =	80 14	80 14
$1\bar{1}0$.001 =	99 42	99 46
001.010 =	—	83 5

In Wasser löst sich Nitroeugenol sehr schwer auf, in Äther und Alkohol ist es leicht löslich, aus siedendem Petroleum scheidet es sich beim Erkalten nahezu vollständig aus.

Mit Ätzkali gibt es ein schön krystallisirendes, metallisch glänzendes Salz, welches sich mit orangerother Farbe in Wasser löst. Ätzbaryt fällt es aus der verdünnten weingeistigen Lösung in Form eines flockigen Niederschlages aus.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird das Nitroeugenol vollständig zerstört.

Amidochlorhydroeugenol. Erwärmt man Nitroeugenol mit Zinn und gleichen Volumtheilen rauchender Salzsäure und Wasser, so tritt eine stürmische Reaction ein. Nach einiger Zeit ist alles Nitroeugenol verschwunden und die Flüssigkeit nahezu

entfärbt. Man verdünnt mit Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab und dampft ein. Beim Erkalten scheidet sich bei genügender Concentration eine reichliche Krystallisation aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser aus weissen Nadeln oder Blättchen besteht.

Diese Verbindung ist salzsaures Amidochlorhydroeugenol von der Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}C_3H_6Cl\\OCH_3\\OH\\NH_2.HCl+H_2O.\end{cases}$$

Die Substanz gibt bei mehrtägigem Trocknen unter der Pumpe ihr Krystallwasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6·90	6·67.

Bei der Analyse der getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_2Cl_2$
C	48·09		47·62
H	6·25		5·95
N	—		5·56
Cl	28·32	28·73	28·17
O	—		12·70

Die eine Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Ätzkalk, die zweite in der Weise ausgeführt, dass die wässerige Lösung der Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd gekocht wurde.

Setzt man zu der wässerigen verdünnten Lösung des Chlorhydrates Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, so erhält man einen rein weissen flockigen Niederschlag. Bei Zusatz einer grösseren Menge Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit schmutzig-violett.

Der Niederschlag ist in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich, aus Alkohol lässt er sich in Form aneinandergereihter, perlmutterglänzender Blättchen erhalten.

Das Amidochlorhydroeugenol $C_6H_2 . C_3H_6Cl . OCH_3 . OH . NH_2$ schmilzt bei 97°, es ist destillirbar. Die wässerige Lösung nimmt mit Ammoniak eine vorübergehende Gelbfärbung an. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure trübt sich nicht bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, beim Erwärmen fällt aber Chlorsilber aus.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}NO_2Cl$
C	55·70	55·69
H	6·80	6·49.

Nitroacetyleugenol.

Nitroeugenol lässt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (2 Theile) und entwässertem essigsaurem Natron ($^1/_2$ Theil) sehr leicht in Nitroacetyleugenol

$$C_6H_2 \begin{cases} C_3H_5 \\ OCH_3 \\ OC_2H_3O \\ NO_2 \end{cases}$$

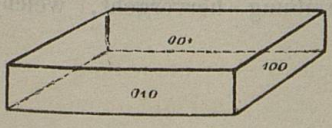
überführen. Die ölige Ausscheidung, welche beim Eingiessen in Wasser entsteht, erstarrt nach einiger Zeit zu zollgrossen Krystallen, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Glänzende, klare Tafeln, welche bei 61° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	57·77	57·37
H	5·24	5·18
N	—	5·58
O	—	31·87

Krystallgestalt nach Herrn Professor Ditscheiner:

Fig. 3.



Zweifach schiefprismatisch (triclin).

Beob. Flächen: 100.010.001.

001.010 = 103°52′

001.100 = 83 6

010.100 = 89 21.

Nitrovanillinsäure.

Wenn man Acetylnitroeugenol nach der von Tiemann[1] für Acetylkreosol und Acetyleugenol angegebenen Methode mit Permanganat bei circa 70° oxydirt, dann vom ausgeschiedenem Manganhyperoxyd abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Natronlauge eindampft, so erhält man eine Nitrovanillinsäure von der Formel:

$$C_6H_2 \begin{cases} COOH & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OH & (4) \\ NO_2 & (5) \end{cases}$$

Man gewinnt sie aus der angesäuerten Lösung durch Ausschütteln mit Äther und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol.

Sie bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei circa 202°, ohne sich zu zersetzen. Bei weiterem Erhitzen gibt sie ein krystallinisches Sublimat, welches den Geruch der Vanille besitzt. In siedendem Wasser löst sie sich mit gelber Farbe auf und krystallisirt beim Erkalten sofort wieder aus. Die Lösung in Ammoniak ist intensiv orangegelb.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7NO_6$
C	45·57	45·07
H	3·62	3·29
N	6·71	6·57
O	—	45·07

Von Tiemann[2] ist bereits eine Nitrovanillinsäure durch Nitriren der Acetvanillinsäure und Erwärmen des Productes mit verdünnter Natronlauge dargestellt worden. Diese Verbindung ist isomer und nicht identisch mit der von uns erhaltenen Säure, wie zur Evidenz aus der Beschreibung hervorgeht, welche Tiemann gegeben hat:

---

[1] Berl. Ber. IX. 418.

[2] Berl. Ber. IX. 948.

„Sie bildet im völlig reinen Zustande weisse glänzende, specifisch schwere Nadeln und fängt bei 210° an, sich zu zersetzen, ohne jedoch bei dieser Temperatur schon zu schmelzen. Die Säure ist schwer löslich selbst in heissem Wasser, aber einmal gelöst, scheidet sie sich erst nach längerer Zeit und zunächst stets als Öl aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. In wässerigem Ammon löst sie sich mit gelber Farbe auf."

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir bei der Nitrirung von Pyrogallol in ätherischer Lösung nur das von Barth[1] beschriebene Mononitropyrogallol erhielten.

---

[1] Monatshefte I. 1882.

Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität.

XXII. Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe.

Von **Max Singer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1882.)

Das ausserordentlich häufige Auftreten verholzter Gewebe im Pflanzenreiche und die wichtige Function, welche ihnen im Leben der Pflanze zufällt, hat die chemische Beschaffenheit derselben des öfteren zum Gegenstande eingehender Untersuchungen, sowohl seitens der Chemiker als der Botaniker gemacht.

Der herrschenden Ansicht zufolge enthalten die verholzten Zellen neben Cellulose eine relativ kohlenstoffreichere Substanz, das Lignin oder die Holzsubstanz, welche den chemischen und physikalischen Charakter der verholzten Gewebe bestimmt, und deren Anwesenheit die Reactionen der Cellulose gegenüber Jodlösung und Schwefelsäure, ferner gegenüber Chlorzinkjod und Kupferoxydammoniak deckt, so dass die Blaufärbung der Cellulose durch die genannten Jodpräparate und die Auflösung dieses Kohlenhydrates in Kupferoxydammoniak erst nach Entfernung des Lignin's gelingt.

Da die Literatur der Holzsubstanz in neuer und neuester Zeit mehrmals und eingehend in zusammenfassenden Schriften[1]

[1] Sachsse, Chemie u. Physiologie d. Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877, p. 144 ff.

Ebermayer, physiol. Chemie d. Pflanzen. Berlin 1882, Bd. I, p. 174 ff.

Max Niggl „Über die Verholzung d. Pflanzenmembranen", im Jahresbericht der Pollichia bei J. Rheinberger, Dürkheim u. Kaiserlautern 1881.

vorgeführt wurde, so erscheint es überflüssig, dieselbe hier zu wiederholen. Es soll nur zum Verständnisse der nachfolgend mitgetheilten Beobachtungsresultate auf zwei Punkte aus den vorangegangenen, demselben Gegenstande gewidmeten Untersuchungen hingewiesen werden; und zwar zunächst auf die Thatsache, dass alles, was das Lignin betrifft, insoferne noch der sicheren Basis entbehrt, als es bis jetzt Niemand gelungen ist, diesen Körper rein darzustellen, sodann auf die Hilfsmittel der Botanik, die verholzten Gewebe als solche zu erkennen.

Was das Letztere anlangt, so hat man bis in die Sechziger Jahre kein positives Reagens auf verholzte Substanzen besessen, sondern man schloss aus dem Ausbleiben der Cellulose-Reactionen und aus der physikalischen Beschaffenheit eines fraglichen Gewebes auf dessen Verholzung.

Wohl war durch Runge und Hofmann bekannt, dass ein Fichtenspahn durch die farblosen Salze des Anilin's, Toluidin's, Naphtalidin's, Leucol's, Sinnamin's u. m. a. gelb gefärbt werde, und später wurde von Chemikern gezeigt, dass auch andere weiche und harte Hölzer dieselbe Farbenreaction liefern. Aber erst Wiesner[1] bewies, dass die genannte Reaction die Verholzung anzeige, gleichviel, ob man es mit Holz oder einem anderen verholzten Gewebe zu thun habe. So färben sich beispielsweise Hollundermark oder die verholzten Gewebe der Runkelrübe mit den genannten Substanzen gleich dem Holze intensiv gelb. Wiesner schlug weiters als Reagens auf verholzte Gewebe das in reinem Zustande leicht zu beschaffende schwefelsaure Anilin vor, welches denn auch allgemein bei mikrochemischen Untersuchungen in Verwendung ist.[2]

Ein noch empfindlicheres Reagens fand v. Höhnel[3] im Kirschholzextract; er nannte die wirksame Substanz, deren

---

[1] Wiesner in Karsten's botanisch. Unters. II. Heft, p. 120, und Techn. Mikroskopie, Wien 1867, p. 64.

[2] Burgerstein (Untersuchungen über das Vorkommen und die Entstehung des Holzstoffes in den Geweben der Pflanzen. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. LXX, 1874) hat mit Hilfe dieses Reagens die Verbreitung der Holzsubstanz in den vegetabilischen Geweben festgestellt.

[3] v. Höhnel, Mikrochem. Unters. über das Xylophilin u. das Coniferin. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. LXXVI, 1877.

chemische Natur er nicht erkannte, Xylophilin. Wiesner[1] zeigte alsbald, dass dieses Phloroglucin oder ein Gemenge desselben mit Brenzcatechin sei, ein Körper, welcher, mit der verholzten Zellmembran zusammengebracht, auf Zufügung von Salzsäure eine intensiv roth-violette Färbung hervorruft, und fand durch Vergleichung der bei derselben Concentration der Reagentien erzeugten Färbungen, dass das Phloroglucin noch weit empfindlicher sei als das schwefelsaure Anilin.

Derselbe Forscher[2] zeigte ferner, dass, ähnlich wie Phloroglucin, aber in minderem Grade, Brenzcatechin und Resorcin, beide unter Assistenz der Salzsäure auf die verholzten Membranen einwirken, und dass auch durch Pyrogallussäure auf Zusatz von Salzsäure in diesen Geweben eine schwache, taubengraue Färbung veranlasst werde.

Als ein charakteristisches Reagens, welches in directem Sonnenlichte, insbesondere nach dem Trocknen des Präparates, alle verholzten Gewebe blaugrün bis himmelblau färbt, führt v. Höhnel[3] das Phenol in Verbindung mit Salzsäure an. Da nämlich dieses Gemenge die Fähigkeit besitzt, auch das Coniferin in gleicher Weise, wie verholzte Membranen zu färben, so zog v. Höhnel daraus den Schluss, dass dieses Glucosid ein constanter Begleiter der Holzsubstanz, und jenes Reagens, indem es auf Coniferin einwirke, zugleich ein indirectes Erkennungsmittel für Verholzung sei.

v. Höhnel[4] constatirte ferner, dass auch Salzsäure allein die verholzten Gewebe mehr minder gelb färbe. Jedoch diese Färbung, von der noch an anderer Stelle (S. 13) die Rede sein wird, ist sehr schwach und unhaltbar.

Ein höchst empfindliches Reagens dagegen ist das Pyrol, welchem die Eigenschaft zukommt, unter Einwirkung von Salzsäure die verholzten Membranen intensiv kirschroth zu färben.

---

[1] Wiesner. Über das Verhalten des Phloroglucin's u. einiger verwandter Körper zu verholzten Zellmembranen. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. LXXVII, 1878.

[2] L. c. Über das Verhalten Phloroglucin's etc.

[3] L. c., S. 39.

[4] L. c., S. 41.

Dasselbe zersetzt sich aber ungemein schnell und ist nur in sehr verdünnten Lösungen haltbar.

Ferner sei hier das Orcin angeführt, welches sich (nach einer Mittheilung des Herrn Professor Lippmann an Herrn Professor Wiesner) der Holzsubstanz gegenüber ähnlich wie Phloroglucin verhält.

Endlich wurde in jüngster Zeit von Max Niggl[1] das Indol, von dem schon Baeyer,[2] der erste Darsteller desselben, angab, dass es ein mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz kirschroth färbe, und weiters von Dr. Molisch das schon früher erwähnte Resorcin, beide Körper im Vereine mit Schwefelsäure als untrügliche Holzstoffreagentien erkannt, und zwar ruft Indol eine lebhaft rosenrothe, Resorcin, je nachdem die Säure in geringer Menge oder in Überschuss vorhanden, bald eine violette, bald eine tiefrothe Färbung hervor.[3]

Ich habe mir nun nicht etwa die Aufgabe gestellt, diese an sich sehr stattliche Zahl der Holzstoffreagentien zu vermehren. Vielmehr war mein Bestreben dahin gerichtet, die chemische Natur des Lignin's zu ergründen, und vor allem auf experimentellem Wege die Frage zu lösen, ob das, was man Lignin nennt, ein bestimmtes chemisches Individuum oder ein Gemenge sei.

Weiterhin schien es mir nothwendig, die Holzstoffreagentien bezüglich ihrer Empfindlichkeit zu prüfen, um beurtheilen zu können, welches von denselben für mikrochemische Untersuchungen am geeignetesten sei.

Ich ging vorerst daran, zu entscheiden, ob jener Körper, der die obgenannten Reactionen veranlasst, zu identificiren sei mit dem Lignin, von dem angenommen wird, dass es in Wasser, Alkohol, nicht oxydirenden Säuren und nicht zu stark alkalischen Flüssigkeiten unlöslich sei. Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht die indess keineswegs beweisende Thatsache, dass, wie

---

[1] M. Niggl, das Indol, ein Reagens auf verholzte Membranen. Mikrochem. Unters. d. Univers. München, Regensburg 1881.

[2] Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 140.

[3] Mit Hilfe des Indol's hat Niggl (l. c.), ähnlich wie Burgerstein (l. c.) durch Anwendung d. schwefelsauren Anilin's, die Verbreitung der Holzsubstanz im Gewächsreiche zu constatiren vermocht.

aus den Untersuchungen von Wiesner, Burgerstein, Höhnel und den jüngsten Mittheilungen Niggl's hervorgeht, überall dort, wo das Lignin selbst in den geringsten Mengen vorhanden ist, sich auch die Holzstoffreactionen einstellen. Ich werde aber zeigen, dass diese Reactionen nicht von dem noch immer hypothetischen Lignin, sondern von einem chemisch genau bekannten Körper herrühren, dem Vanillin.

Diesem Gegenstande wird der nächste Abschnitt gewidmet sein.

I.

Nachweis des Vanillin's als eines constanten Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Lässt man auf Fichtenholz kochendes Wasser mehrere Stunden hindurch einwirken, so erhält man ein Extract, welches alle charakteristischen Holzstoffreactionen zeigt, zum Beweis, dass jener Körper, der dieselben verursacht, in Wasser löslich ist. Das rückständige Holz gibt auch jetzt noch mit aller Schärfe die gleichen Reactionen zu erkennen, wie vor der Einwirkung des Wassers. Lässt man auf das so behandelte Holz neuerdings kochendes Wasser wirken, so gelangt man zu demselben Resultate.

Dieses Verfahren wurde nunmehr durch $1^1/_2$ Monate (täglich 10 Stunden lang) fortgesetzt, ohne dass weder im Extracte noch im rückständigen Holze eine wesentliche Verminderung in der Intensität der durch Phloroglucin, Anilin, Resorcin und Indol hervorgerufenen Färbungen wahrzunehmen war.

Das nämliche Resultat, wie beim Fichtenholze, ergab sich durch ein gleiches Verfahren mit kochendem Wasser auch bei den anderen zum Versuche benützten Hölzern (z. B. Rothbuche), verholzten Geweben und Zellen (Hollundermark, Jute etc.).

Das aus dem Fichtenholze gewonnene Extract, filtrirt und eingedampft, liess einen deutlichen Vanillingeruch erkennen. Diese Thatsache leitete auf die Frage, ob nicht der Urheber aller Holzstoffreactionen das Vanillin sei, eine Frage, welche nun in der That im bezeichneten Sinne beantwortet werden muss. Ich habe nämlich gefunden, dass chemisch reines Vanillin durch die

Holzstoffreagentien in gleicher Weise wie verholztes Gewebe gefärbt wird, und zwar durch Phloroglucin und Salzsäure rothviolett, durch schwefelsaures Anilin gelb, durch Indol kirschroth etc.

Es geht mithin aus dem Umstande, dass alle Holzarten und verholzten Gewebe durch die obgenannten Reactionen ausgezeichnet sind, und dass, soweit die Untersuchung reichte, allen aus verholzten Geweben gewonnenen Extracten ein mehr minder intensiver Vanillingeruch entstieg, mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Vanillin zu den verbreitetesten Körpern im Pflanzenreiche gehöre.

Weiters sei hier erwähnt, dass auch Hölzer in jenem Zustande der Verwesung, den Wiesner[1] als „staubige Verwesung" beschrieben hat, und die sich darin zeigt, dass das Holz eine etwa zimmtbraune Farbe annimmt und im trockenen Zustande mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zu feuchtem Staube zerrieben werden kann, dennoch die besprochenen Farbenreactionen und in dem eingedampften wässerigen Extracte auch einen unzweifelhaften Vanillingeruch erkennen lassen, wenngleich letzterer durch den intensiveren Geruch, welchen andere in diesem Holze enthaltene Körper, und zwar Producte der Verwesung, entwickeln, einigermassen verdeckt wird.

Bemerkenswerth ist ferner, dass auch in dem eingedampften Extracte junger Braunkohle (Lignit v. Kumi auf Euboea) sowohl durch die Farbenreactionen als auch durch den Geruch die Gegenwart von Vanillin nachgewiesen werden konnte, ein Umstand, aus dem sich mit Hinblick auf die Verhältnisse, unter denen das Vanillin im morschen Holze vorkommt, die ausserordentliche Resistenz dieses aromatischen Aldehyds in der verholzten Zellmembran und seine grosse Verbreitung in der Natur ergibt.

Damit dürften auch die Angaben Scheibler's[2] über das Vorkommen des Vanillin's in der Zuckerrübe und die in jüngster

---

[1] Wiesner, Über d. Zerstörung der Hölzer an der Atmosphäre. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien, 1864, Bd. XLIX, p. 19 ff.

[2] Ber. d. deutschen chem. Ges. 1880, p. 333.

Zeit von Reinke[1] gemachte Wahrnehmung über das Vorhandensein desselben Stoffes in der Kartoffel übereinstimmen.

Zur weiteren Bestätigung der Ansicht, dass das Vanillin identisch sei mit jenem Körper, welcher in den verholzten Geweben die für dieselben charakteristischen Färbungen veranlasst, möchte ich noch hervorheben, dass dieselben Flüssigkeiten, welche das Vanillin aufnehmen, nämlich Wasser, Alkohol und Natronlauge, auch den fraglichen Körper in Lösung führen, ferner dass jene Temperatur, welche das Vanillin zerstört (circa 215° C.), auf das Holz angewendet, auch diesem die Fähigkeit benimmt, die Holzstoffreactionen hervorzubringen.

Doch kann nicht verschwiegen werden, dass die Färbungen, welche die Vereinigung des reinen Vanillin's mit den Holzstoffreagentien zur Folge hat, nicht immer genau mit jenen übereinstimmen, welche diese Reagentien in der verholzten Zellmembran oder in dem wässerigen Holzextracte erzeugen.

So gibt Vanillin mit Phloroglucin und Schwefelsäure eine ziegelrothe, mit Resorcin und derselben Säure eine zinnoberrothe Färbung, während verholzte Gewebe von dem ersteren Reagens roth bis violett, von dem letzteren, je nachdem die Säure in geringerer oder grösserer Menge vorhanden, bald violett, bald violett-roth gefärbt werden. Die Reactionen aber, welche Phloroglucin und Salzsäure, Anilin, Pyrol und Indol unter Assistenz der zugehörigen Säuren hervorrufen, sind sowohl beim reinen Vanillin als in den verholzten Geweben vollkommen identisch.

Indess darf man eben nicht übersehen, dass im Holze und in den verholzten Geweben überhaupt neben dem Vanillin noch zahlreiche andere Substanzen vorhanden sind, welche die Farbenreactionen gewiss zu modificiren vermögen, und es schien mir wohl nicht berechtigt, aus diesem etwas abweichenden Verhalten die oben gezogene Schlussfolgerung in Frage zu stellen.

Was nun die Beziehungen des Vanillins zum fraglichen Lignin anlangt, so ergeben sich folgende drei Möglichkeiten: Entweder es ist das Vanillin ein steter Begleiter des Lignin's, oder dieses

---

[1] Reinke, „Ein Beitrag zur Kenntniss leicht oxydirbarer Verbindungen des Pflanzenkörpers" in d. Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. VI, Heft 3, p. 274.

ist ein hoch zusammengesetzter Körper, welcher beim Erhitzen im Wasser successive Vanillin abspaltet, oder endlich, das, was man als Lignin anspricht, umfasst ein Gemenge chemischer Individuen und unter diesen als constanten Bestandtheil das Vanillin.

Welche von diesen Ansichten die zutreffende ist, vermag ich auf Grund meiner Untersuchungen um so weniger zu entscheiden, als es mir durch $1^1/_2$ Monate langes Behandeln des Holzes mit kochendem Wasser, wie gesagt, nicht gelang, aus demselben das Vanillin zu erschöpfen und in Erfahrung zu bringen, ob nach dessen vollständiger Extraction aus dem verholzten Gewebe in diesem nur das Cellulosegerüst oder nebenher noch andere Körper, etwa das Lignin, zurückblieben. Ehe diese Frage erledigt ist, kann nach meiner Ansicht an eine Entscheidung über die Beziehung des Vanillin's zu dem Lignin nicht geschritten werden.

Ich schliesse daher die Betrachtung über das Vorkommen des Vanillin's in den verholzten Geweben ab und wende mich der Besprechung des Coniferins zu, eines Körpers, den ich gleich dem Vanillin als einen Bestandtheil der Holzsubstanz ansehen möchte.

II.

Nachweis des Coniferin's als eines vermuthlichen Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Es war schon lange bekannt, dass ein Fichtenspahn durch Einwirkung von Phenol und Salzsäure blau werde, und man benützte dieses Verhalten zum Nachweis des Phenol's, ohne den Körper zu kennen, welcher jene Färbung veranlasse. Erst Tiemann und Haarmann[1] bezogen diese Phenolreaction auf Spuren des von Th. Hartig[2] im Cambialsafte von *Larix europaea* entdeckten, später auch bei anderen Coniferen gefundenen Coniferin's, als sie gelegentlich ihrer Untersuchungen über die chemische Natur dieses Körpers die Beobachtung machten, dass derselbe mit Phenol und Salzsäure im directen Sonnenlichte

[1] Tiemann u. Haarmann: Über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromat. Princip der Vanille. Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 1874, p. 608 ff.

[2] Th. Hartig. Jahrb. f. Förster 1861, Bd. I, p. 263 ff.

fast augenblicklich, bei Ausschluss desselben erst nach einiger Zeit eine intensive Blaufärbung erzeuge, welche mit der obgenannten sowohl in der Art des Auftretens, als auch im Farbentone vollständig übereinstimme.

Nicht lange darauf beobachtete Tangl[1], dass die besagte Blaufärbung nicht nur im Holze der Coniferen, sondern auch anderer Gewächse, so bei *Sambucus nigra*, *Populus balsamifera*, *Fraxinus excelsior* und *Vitis vinifera* auf Zusatz des Reagens erscheine. Er schloss daraus, dass das Coniferin eine grössere Verbreitung im Pflanzenreiche habe, als bis dahin bekannt war.

Die letzten Untersuchungen über die Verbreitung dieses Glucosids machte v. Höhnel[2]. Er prüfte über hundert verschiedene Holzarten auf das Vorkommen von Coniferin und gelangte, da er alle zu den Versuchen herangezogenen verholzten Zellen bei Hinzufügung des Phenolreagens in einer für reines Coniferin charakteristischen Weise sich blau färben sah, zu dem Ergebnisse, dass dieser Körper möglicherweise ein constanter Begleiter des Lignin's sei.

Es lag somit im Rahmen der mir gestellten Aufgabe, die Untersuchungen v. Höhnel's zu wiederholen.

Dabei zeigte sich nun thatsächlich, dass überall dort, wo die für die Holzsubstanz charakteristischen Reactionen eintraten, bald mehr, bald weniger deutlich auch jene Färbung sichtbar war, welche auf die Anwesenheit des Coniferin's zu deuten scheint.

Allein in einigen Punkten weichen meine Beobachtungen von jenen v. Höhnel's ab und ich kann nicht umhin, auf dieselben hier aufmerksam zu machen.

Vor allem möchte ich bemerken, dass das Coniferinreagens, welches v. Höhnel zu seinen Versuchen verwendete, nämlich eine möglichst concentrirte Lösung von Phenol in Salzsäure, um ein Bedeutendes wirksamer wird, wenn man das auf Verholzung zu prüfende Object zuerst mit einem Gemenge von Phenol und chlorsaurem Kali, sodann mit Salzsäure befeuchtet.[3]

---

[1] Flora 1874, p. 239.

[2] v. Höhnel l. c., p. 36 ff.

[3] Tommaso u. Donato Tommasi („Über die Fichtenholzreaction zur Entdeckung v. Phenol im Urin" Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 1881

Bei diesem Verfahren tritt die Blaufärbung im diffusen Lichte nicht minder als im Sonnenlichte, um Vieles intensiver und augenblicklich ein, ohne sich, wie dies bei den bloss mit Phenolsalzsäure behandelten Präparaten der Fall, selbst nach tagelangem Anstehen zu entfärben. Es ist daher das vorhin bezeichnete Gemisch als ein vorzügliches Reagens auf Coniferin, und da dieses wahrscheinlich ein constanter Begleiter des Lignin's, indirect als ein sehr brauchbares Erkennungsmittel der Verholzung verwendbar.

Ferner muss ich die Angabe v. Höhnel's, dass aus mikroskopischen Schnitten durch mehrstündiges Kochen in destillirtem Wasser das Coniferin vollständig extrahirt werde, als unrichtig bezeichnen. Eine Wiederholung dieses Versuches an den Grundgewebshaaren von Nymphaea liess nach fünftägigem, täglich 10 Stunden andauerndem Kochen kaum eine Schwächung der charakteristischen Färbungen erkennen. Altes, feingehobeltes Fichtenholz musste sogar 18 Tage in destillirtem, häufig gewechseltem Wasser kochen, ehe die Blaufärbung sowohl in dem bis zur Trockenheit eingedampften Extracte, als in dem rückständigen Holze selbst ausblieb.[1]

Dennoch berechtigt, wie ich glaube, diese allerdings sehr merkwürdige Erscheinung nicht, die durch das Phenolreagens

---

p. 1834 ff.) fanden, dass ein Gemenge von 50 CC. reiner Salzsäure, 60 CC. destillirtem Wasser u. 0·20 CC. Kaliumchlorat, in der Weise bereitet, dass man zuerst dem Wasser Kaliumchlorat und dann Salzsäure hinzufügt, Fichtenholz bei Gegenwart von Phenol intensiv blau färbt. Die Reaction, welche nach Angabe der Autoren $\frac{1}{6000}$ (= 0·016%) Phenol im Wasser oder Urin angibt, entsteht aber bei dieser Bereitung erst nach etwa 15 Minuten und entfärbt sich nach wenigen Stunden. Die Gegenwart von Kaliumchlorat dient dazu, um die durch Salzsäure erzeugte Gelbgrünfärbung aufzuheben, ohne die Phenolreaction zu beeinträchtigen.

[1] Zu gleichem Resultate gelangte auch Herr Ambronn, der im Jahre 1878 in dem hiesigen pflanzenphysiologischen Institute Versuche über das Vorkommen des Coniferin's in den verholzten Membranen anstellte und Fichtenholz einige Wochen hindurch der Einwirkung kochenden Wassers aussetzte.

im Holze hervorgerufene Blaufärbung auf einen anderen Körper als auf Coniferin zu beziehen, zunächst desshalb, weil das bis zur Trockenheit eingedampfte, mit dem Reagens sich bläuende Extract vom Wasser sofort aufgenommen wird. Der geringe Grad der Löslichkeit dieses in der verholzten Membram enthaltenen Stoffes dürfte vielmehr auf die Fähigkeit derselben zurückzuführen sein, die in ihr aufgespeicherten Körper mit ausserordentlicher Kraft festzuhalten.

Es ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Resistenz dieses Körpers gegenüber heissem Wasser die Folge eines chemischen Vorganges ist, den wir jetzt noch nicht begreifen können.

Auffallend erscheint ferner die Thatsache, dass die höchst intensive, von Kubel[1] entdeckte Roth-Violettfärbung des Coniferin's durch concentrirte Schwefelsäure weder im Holze noch in dem das Coniferin reichlich führenden Cambium, hier nicht einmal die Phenolreaction eintritt. Aber gerade das Ausbleiben der Reactionen in diesem Gewebe, aus dem bekanntlich das Coniferin gewonnen wird, macht es wahrscheinlich, dass, ähnlich dem Verhalten des Maclurin's gegenüber den Holzstoffreactionen im Holze von *Maclura aurantiaca*, hier die Anwesenheit gewisser Körper jene Coniferinfärbungen bald zu verhindern, bald zu verändern im Stande ist.

Als unumstössliche Thatsache kann bezeichnet werden, dass immer in der verholzten Zellmembran als Bestandtheil der Holzsubstanz ein mit dem Phenolreagens sich blau bis blaugrün färbender Körper auftritt; dass derselbe Coniferin ist, muss heute, da es noch nicht gelang, dieses aus dem verholzten Gewebe chemisch rein zu gewinnen, allerdings nur als eine Vermuthung hingestellt werden, für deren Richtigkeit aber mancherlei und vielleicht auch der Umstand spricht, dass, wie ich im I. Abschnitte gezeigt habe, auch das aus dem Coniferin abspaltbare Vanillin ein Bestandtheil der Holzsubstanz zu sein scheint.

---

[1] Kubel, Journ. f. prakt. Chemie, 97. Bd., 1866 I, p. 243.

III.

Nachweis einer Gummiart als eines constanten Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Th. Thomson[1] fand vor einiger Zeit, dass aus dem gereinigten Holze der verschiedenen Laubhölzer durch 24 Stunden langes Anstehen mit verdünnter (1·07percentiger) Natronlauge und durch Ausfällung mit Alkohol wechselnde, für jede Holzart aber bestimmte Mengen (bei Birke 26%, bei Fichte weniger als 0·8%) einer mit Cellullose isomeren, die Trommer'sche Probe nach Behandlung mit verdünnten Säuren stark reducirenden Substanz ausgezogen werden. Thomson nannte dieselbe, da sie in ihrem Verhalten viel Ähnlichkeit mit den unlöslichen Gummiarten zeigte, Holzgummi, und bezeichnete sie als einen Bestandtheil der „incrustirenden Substanz."

Anknüpfend an die Versuche Thomson's stellte ich mir nun die Frage, ob nicht das Holzgummi oder überhaupt eine Gummiart schon durch heisses Wasser aus dem Holze extrahirt werden könne. Ich fügte desshalb zu den heissbereiteten wässerigen Auszügen mehrerer Hölzer Alkohol hinzu und fand in der That, dass sich sogleich ein bald mehr, bald weniger reiner Niederschlag abschied, den ich aber nach seinem Verhalten als ein dem Arabin nahestehendes Gummi ansehen möchte. Die Substanz ist amorph, im Wasser löslich, die Lösung opalisirt, schäumt, liefert mit Bleiessig einen weissen Niederschlag und vermag eine alkalische Kupferlösung direct nicht zu reduciren. Von dem Holzgummi ist sie, abgesehen von ihrem reichlichen Vorkommen im Fichtenholze, das von jenem gar nichts oder nur eine Spur enthält, auch durch die leichte Löslichkeit in kaltem Wasser und durch das Aussehen überhaupt verschieden; beide Körper sind aber möglicherweise nur Modificationen einer und derselben Gummiart. Aus den mit Natronlauge zuvor behandelten Geweben (Hollundermark, Fichten- und Buchenholz) liess sich durch kochendes Wasser das bewusste Gummi nicht mehr extrahiren.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F. Bd. XIX (1879), p. 146.

Die Verbreitung dieses Gummi's scheint sich auf alle verholzten Gewebe zu erstrecken. Hollundermark und das Holz der Fichte führen es in sehr reichlichem Masse, aber auch dem morschen (staubig verwesten) Holze und der Braunkohle fehlt es nicht. Nur aus dem Holzextract der Rothbuche und der Jute schied sich nach Hinzufügung von Alkohol ein wahrscheinlich durch die Beimengung von humösen Substanzen gebräunter Niederschlag ab.

IV.

Nachweis eines weiteren Bestandtheiles verholzter Gewebe.

Es wurde schon früher (S. 3) bei Aufzählung der Holzstoffreagentien jener Gelbfärbung Erwähnung gethan, welche in verholzten Membranen durch Einwirkung von Salzsäure entsteht, und ich trage hier zur Charakterisirung dieser Reaction nach, dass ein durch die genannte Säure gelbgefärbtes verholztes Gewebe auf Zusatz von Wasser die Färbung sofort verliert.

Wenngleich sich diese Reaction zu schwach erwiesen hat, als dass man sie bei mikrochemischen Untersuchungen mit Erfolg verwenden könnte, so war sie doch insoferne von Interesse, als sie die Frage anregte, ob die Gelbfärbung dem als Vanillin angesprochenen und durch die charakteristischen Holzstoffreactionen ausgezeichneten Körper oder einem anderen, von diesem verschiedenen Stoffe angehöre.

Ich unterwarf zu diesem Zwecke feingehobeltes Fichtenholz der Einwirkung destillirten, kochenden Wassers, um das Verhalten des fraglichen Körpers gegenüber diesem Lösungsmittel zu prüfen, und fand, dass sich das eingedampfte Extract nach mehrstündigem Kochen des Holzes auf Zusatz von Salzsäure merklich gelb färbte, während die Reaction im rückständigen Holze ein wenig schwächer war. Daraus folgte, dass der diese Färbung veranlassende Körper, gleich den in den vorausgegangenen Abschnitten behandelten, vom Wasser aufgenommen wurde.

Ich liess sodann neuerdings kochendes Wasser auf das Holz einwirken, und untersuchte von Zeit zu Zeit sowohl das eingedampfte Extract als auch das rückständige Holz. Dabei zeigte sich, dass die gelbe Färbung merklich abnahm, bis sie etwa nach achttägigem Kochen im Extracte, ebenso wie im Holze

ausblieb, zu einer Zeit also, da die Coniferinreaction in deutlicher, die Vanillinreaction in fast unverminderter Intensität sichtbar war. Aus diesem Umstande ergibt sich, dass der fragliche Körper als ein von den anderen genannten verschiedener Bestandtheil der Holzsubstanz angesehen werden muss.

V.

Empfindlichkeit der Holzstoffreagentien.

Eine weitere Aufgabe, die mir von Interesse zu sein schien, war die Empfindlichkeitsbestimmung der Holzstoffreagentien.

Zu diesem Zwecke bereitete ich Lösungen von Phloroglucin, Indol, Pyrol, schwefelsaurem Anilin, Resorcin, Paratoluidin, Pyrogallussäure u. a. m. von gleicher Concentration und liess dieselben mit den entsprechenden Säuren auf verholzte Gewebe (gleichmässig gehobeltes Fichtenholz, Jutefaser, Samenhaare von Asclepias) einwirken.

Dabei zeigte sich nun, dass bei einer 0·01percentigen Verdünnung nur Phloroglucin, Indol und Pyrol lebhafte, in ihrer Intensität ziemlich gleiche Färbungen hervorzurufen im Stande waren. Aber auch bei einer viel weiter gehenden Verdünnung vermochten die letztgenannten Reagentien Färbungen zu erzeugen, und erst bei einer 0·001percentigen Concentration war die Grenze für die Wirksamkeit des Phloroglucin's gekommen,[1] während das Indol (weniger das Pyrol) noch auf 0·0007% verdünnt (insbesondere nach mehrstündiger Einwirkung), das Fichtenholz färbte.

Es ist somit Indol das empfindlichste Reagens, welches wir zum Nachweise der Verholzung besitzen. Es bewährt sich aber nicht als das brauchbarste; denn abgesehen davon, dass es sehr theuer (1 Grm. kostet 70 Mark) und für die Dauer nicht haltbar ist, erfordert das Arbeiten mit Schwefelsäure, da diese, concentrirt angewendet, alle vegetabilischen Substanzen zerstört, grosse Vorsicht.

In Anbetracht dessen und mit Rücksicht darauf, dass auch das Pyrol sehr schwer zu beschaffen und eine schon nach wenigen Stunden sich verändernde Substanz ist, muss man dem Phloroglucin

[1] Wiesner, Über das Verhalten d. Phloroglucin's u. s. w. l. c.

in Verbindung mit Salzsäure vor allen anderen Holzstoffreagentien den Vorzug geben.

Bevor ich an eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse schreite, kann ich nicht umhin, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Wiesner, für die gütige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Ergebnisse.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche gelangte ich — um es in Kürze zu wiederholen — zu folgenden Resultaten:

Lässt man auf Holz oder verholzte Gewebe überhaupt, kochendes Wasser einwirken, so ist man auf solche Weise im Stande, mehrere Körper aus denselben zu extrahiren, und durch eine verschieden lange Dauer dieses Verfahrens von einander zu trennen.

Dieselben sind:

1. Ein durch die charakteristischen Holzstoffreactionen (schwefelsaures Anilin, Phloroglucin, Indol, Pyrol u. s. w. mit den entsprechenden Säuren) und einen aus dem eingedampften Extracte sich entwickelnden Vanillingeruch gekennzeichneter Körper, welcher nach $1^1/_2$monatlicher, täglich 10stündiger Einwirkung des kochenden Wassers auf das Holz noch nicht soweit aus demselben entfernt wurde, dass eine bedeutende Verminderung der durch ihn verursachten Holzstoffreactionen weder im Extracte noch im rückständigen Holze merklich war. Nun lehrte die Untersuchung, dass reines Vanillin, mit den Holzstoffreagentien zusammengebracht, die für die Verholzung charakteristischen Färbungen erzeugt, dass es weiters ebenso wie der in den verholzten Geweben enthaltene Stoff von heissem Wasser, Natronlauge und Alkohol leicht gelöst und durch Erhitzung bei derselben Temperatur wie jener zerstört werde. Diese Übereinstimmung liess erkennen, dass der fragliche Körper mit dem Vanillin identisch, dass somit letzteres im Pflanzenreiche von ausserordentlicher Verbreitung ist.

2. Ein mit dem Gemenge von chlorsaurem Kali, Phenol und Salzsäure sich bald mehr, bald weniger himmelblau färbender Körper, der nach circa 18tägigem Kochen im Extracte ebenso wie im rückständigen Holze nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Aus der Übereinstimmung, welche zwischen der durch das obige Reagens im verholzten Gewebe und in reinem Coniferin hervorgerufenen Färbung besteht, resultirt die auch schon von anderer Seite (Tiemann und Haarmann, Tangl, v. Höhnel) ausgesprochene Vermuthung, dass jener Körper Coniferin sei.

3. Eine aus dem wässerigen Extracte durch Alkohol gefällte Gummiart, welche amorph, in Wasser leicht löslich und schäumend, sich von dem „Holzgummi" Thomson's durch das Aussehen, die verschiedene Löslichkeit in Wasser und durch das reichliche Auftreten im Fichtenholze unterscheidet.

Die Verbreitung des von Thomson entdeckten Holzgummi's ist nach meinen Untersuchungen nicht auf das Holz allein beschränkt, sondern dasselbe bildet einen constanten Bestandtheil der verholzten Gewebe.

4. Ein von Salzsäure gelb gefärbter, schon nach wenigen Tagen aus dem Holze extrahirbarer Körper, dessen chemische Natur unaufgeklärt ist.

In welcher Beziehung diese Körper zu dem hypothetischen Lignin stehen, kann auf Grund der gemachten Untersuchungen nicht entschieden werden. Allein die Art und Weise, wie sich dieselben einer nach dem anderen aus dem Holze durch Wasser entfernen liessen, macht es wahrscheinlich, dass das, was man Lignin nennt, ein Gemenge von mehreren chemischen Individuen darstellt.

Ob diese Annahme richtig und ob die „incrustirende Substanz" mit den hier aufgezählten Körpern und dem Holzgummi erschöpft ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Über die mechanische Trennung der Mineralien.

Von C. Doelter.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1882.)

Während bis vor wenigen Jahren die Erkennung und approximative Bestimmung der Gesteinsgemengtheile und das Studium der Structur dass Ziel der petrographischen Forschung gewesen ist, hat man heut zu Tage erkannt, das die vollkommene Kenntniss der einzelnen Bestandtheile eines Gesteines, sowie das quantitative Verhältniss der letzteren nothwendig seien, um ein Gestein vollständig kennen zu lernen.

Wenn dieses Ziel erreicht sein wird, so kann die bisher nur auf unvollkommene Kenntniss der Gesteine basirte Nomenclatur und Classification wesentlich erleichtert und vereinfacht werden, und in den so vielfach verschiedenen Typen wird eine Sichtung und Klärung eintreten.

Zu diesem Zwecke ist die Isolirung der Gesteinsgemengtheile eine der ersten Bedingungen. Sind die dazu angewandten Methoden derart, dass sie eine vollständige Trennung der Mineralien ermöglichen? Bei dem jetzigen Standpunkte dieser Frage kann man mit Sicherheit nur in einer, allerdings grossen Anzahl von Fällen eine bejahende Antwort auf diese Frage geben, bei vielen dichten Gesteinen ist sie zu verneinen. Es ist aber schon ein enormer Gewinn, dass man bei sehr vielen körnigen und porphyrartigen Gesteinen dahin gekommen ist, vermittelst der Isolirungsmethoden nicht nur die genaue Kenntniss einzelner Gemengtheile zu erhalten, sondern auch eine approximative Schätzung der quantitativen Gesteinszusammensetzung zu geben, welche sich durch Formeln ausdrücken lässt.

Doch muss jedenfalls die Genauigkeit der angewandten Methoden geprüft werden, damit nicht auf unrichtige Unter-

suchungen basirte Schlüsse zum Ausgangspunkte weiterer Speculationen gemacht wurden.

Drei Methoden, welche zuerst von Fouqué angewandt worden sind, liegen bisher in dieser Richtung vor.

Die erste Methode, vermittelst des specifischen Gewichtes die Mineralien zu sondern, ist vielleicht die genaueste, wo sie überhaupt anwendbar ist; es gibt aber eine grosse Zahl von Fällen, wo die Scheidung wegen des annähernd gleichen specifischen Gewichtes nicht anwendbar ist. Nach meinen Erfahrungen genügt die Goldschmidt'sche Lösung in den meisten Fällen, und nur in selteneren wird es nothwendig sein, die specifisch schwerere borowolframsaure Cadmiumlösung, welche D. Klein anwendet, zu Hilfe zu ziehen.

Ich will, da diese Methode schon genügend geprüft wurde, mich nicht weiter bei derselben aufhalten, bemerke nur, dass zur ersten Scheidung meiner Ansicht nach, am besten hohe Bechergläser gebraucht werden, während zur Wiederholung der Thoulet'sche Apparat recht zweckmässig erscheint.

Die zweite Methode besteht in der Anwendung des Elektromagnetes, über welche ich bereits früher meine Erfahrungen veröffentlicht habe.

In einer gegen mich gerichteten Notiz [1] sagt Herr v. Pebal, dass der Anwendung trockenen Pulvers, die von in Wasser suspendirtem vorzuziehen sei, da dabei die durch directe Berührung der einzelnen Körnchen entstehenden Fehler wegfallen. Ich habe mich aber durch directe Versuche überzeugt, dass jene Fehler derart gering sind, dass sie keine Störung bedingen, und namentlich gegenüber der weit grösseren Schwierigkeit, homogenes Pulver zu erhalten, verschwindende sind. Die Anwendung der v. Pebal'schen Methode bringt aber andere Fehler mit sich, welche unter Umständen zu vollkommen unbrauchbaren Resultaten führen können. Behandelt man feines Pulver in Wasser, so ballen sich die einzelnen Körnchen zu Klumpen zusammen, und es werden eisenfreie Mineralien von den eisenhältigen magnetischen Theilen mitgerissen, man kann also, wenn man z. B. ein Gemenge von Biotit, Augit, Feldspath, mit einem schwachen Strom, behufs

[1] Sitzungsberichte der Akademie. März 1882.

Isolirung des Augites behandelt, neben diesem Mineral eine Menge von Biotit und Feldspath mitextrahiren, welche auch bei der Wiederholung der Operation nicht wegzubringen ist.

Dass überhaupt jene Methode zur vollständigen Zerlegung von Gesteinen wegen der Verluste, die hier nothwendigerweise weit grösser sind, als bei trockenem Pulver, nicht geeignet ist, und dass bei feinem Pulver die so wichtige mikroskopische Untersuchung des Pulvers, ohne welche eine Controle unmöglich, kaum durchführbar ist, sei nur beiläufig erwähnt. Ich muss daher daran festhalten, trockenes Pulver anzuwenden.[1]

In jener Notiz sagt v. Pebal weiter, dass er schon seit Jahren die Anwendung des Elektromagneten (in Vorlesungen) empfohlen, es aber nicht für nothwendig gehalten habe, diese Idee zu veröffentlichen, da er dies für etwas ganz Selbstverständliches gehalten habe.

Es ist jedenfalls merkwürdig, dass etwas so Selbstverständliches bisher ganz unbeachtet blieb, während plötzlich, nachdem die Anregung dazu gegeben war, in einer Reihe von Arbeiten die Anwendung des Elektromagnetes empfohlen wird, wie die Publicationen der allerneuesten Zeit beweisen.[2] Aber selbst wenn die Idee der Anwendung des Elektromagneten selbstverständlich wäre, so bliebe noch die Art und Weise der Anwendung offen, und dass diese eben nicht selbstverständlich gewesen, beweist v. Pebal selbst in den von ihm citirten Worten Untschj's, welch' letzterer den Elektromagneten zur Extraction von Magneteisen aus Basalt benützt. Das ist aber gerade der Fall, wo die Anwendung dieses Apparates nicht nur unnütz, sondern ausgeschlossen ist, denn wer ein aus Augit, Olivin, Magnetit bestehendes Pulver damit behandelt, zieht alle drei Mineralien aus, und kann daher keine Scheidung bewerkstelligen. Aus jenen Worten geht eben hervor, dass Untschj den wichtigsten Zweck des Elektromagnetes, nämlich Mineralien zu extrahiren, welche keinen attractorischen Magnetismus haben, verkannt hat; um Magnetit

---

[1] Wie dies auch von Fouqué und einigen unten citirten Forschern geschehen ist.

[2] Cathrein, Zeitschrift für Krystallographie. 1882, III. Heft. Oebbecke, N. J. f. Mineral. 1882. Ergänz. Heft.

auszuziehen, braucht man keinen Elektromagneten, dies wird schon seit vielen Jahren einfach mit einer Magnetnadel bewerkstelligt,[1] und wer den Elektromagneten nur zu solchen Zwecken anwenden will, braucht darüber allerdings keine eigene Abhandlung zu schreiben.

Daher ist auch die Priorität der richtigen Verwendung des Elektromagneten zur mechanischen Zerlegung der Gesteine Fouqué einzuräumen,[2] weil er zuerst eisenfreie Mineralien, wie Feldspath, von eisenführenden, wie Augit, Olivin getrennt hat; möglich, dass auch Untschj diese Idee gehabt, aber in jenen von Herrn v. Pebal citirten Zeilen hat er sie jedenfalls nicht ausgesprochen.[3]

Bei der grossen Wichtigkeit der Methode scheint es mir nothwendig, meinen früheren Bemerkungen noch Einiges hinzuzufügen.

Wie zu erwarten, gelingen die Versuche am besten dort, wo die Structur des Gesteines sich als körnig erweist. Bei Syeniten, Diabasen ist es überraschend, nach wenigen Minuten oft das graue Pulver in ein weisses, die feldspathfreien Mineralien und ein dunkles, die übrigen enthaltend, zerlegt zu sehen.

---

[1] Vergl. Zirkel, Petrographie. Bonn, 1866.

[2] In Übereinstimmung damit. Vergl. Oebbecke, loc. cit., Rosenbusch, N. J. f. M., I. Heft, 1882.

[3] Was die Behauptung v. Pebal's anbelangt, dass schon früher von Plücker, Wiedemann u. A. Versuche in Bezug auf die Anziehung durch Elektromagneten bei vielen Mineralien gemacht worden seien und zwar nach einer weit besseren Methode, als der meinigen, so ist darauf einfach zu erwiedern, dass, abgesehen von dem Umstande, dass nur sehr wenige Mineralien behandelt worden waren (nämlich drei der von mir untersuchten 35 Mineralien), jene Versuche überhaupt für die Scheidung der Mineralien belanglos sind und zu ganz anderen Zwecken angestellt wurden; es waren daher weitere Versuche nothwendig, um einen Vergleich der bei verschiedenen Mineralien extrahirten Mengen zu ermöglichen und dazu war eben die directe Methode, wie ich sie angewendet habe, sowie die Zerlegung der künstlichen Gemenge, allein geboten. Ich bin sogar der Ansicht, dass noch mehr Versuche nothwendig sein werden, um die Methode gehörig auszubilden, wer aber behauptet, dass solche Versuche unnütz waren, zeigt wenig Verständniss der hier in Betracht kommenden Fragen.

Bei dichteren Gesteinen ist es allerdings nothwendig, die Operation öfters zu wiederholen, da hier die Menge der Zwischenproducte, d. h. aus nicht homogenem Material bestehenden Theile grösser ist. Bei ganz dichten Gesteinen, welche fein vertheiltes Magneteisen in grosser Menge enthalten, wird daher die Operation auch unmöglich gemacht. In allen Fällen hat es sich nun gezeigt, dass nur dann genaue Resultate, namentlich wenn es sich um vollständige Trennung der Bestandtheile handelt, erzielt wurden, wenn man die beiden Methoden miteinander verbindet, wobei sich jedoch keine Regel aufstellen lässt, mit welcher der beiden begonnen werden muss.

Bemerkt sei noch, dass es in jenen Fällen, wo man eisenfreie Mineralien behufs Analyse isoliren will, nützlich ist, zum Schlusse, nachdem die Operationen mit gröberem Pulver (von 0·1—0·3 Mill. Korngrösse) vollendet sind, feines Pulver herzustellen, um die Einschlüsse eisenhaltiger Mineralien zu extrahiren.

Eine in letzterer Zeit häufiger angewandte Methode ist die Anwendung von Flusssäure in verschiedenen Concentrationsgraden. Ich habe in mehreren Fällen versucht, vermittelst derselben Mineralien zu trennen, muss aber gestehen, dass ich die beiden übrigen Methoden dieser weit vorziehe. Die Trennung der Feldspathe von leicht löslichen Mineralien, Nephelin, Leucit, Haüyn, vermittelst kalter, sehr verdünnter Flusssäure, ist oft schwierig durchzuführen, obgleich Orthoklas nur wenig angegriffen wird, wenn nicht eine Temperaturerhöhung eintritt. Nur ist die Schwierigkeit gross, die richtige Concentration der Säure zu finden, welche von sehr grossem Einflusse für die Löslichkeit ist. Besser gelingt die Anwendung der Flusssäure, falls man jene löslichen Mineralien Leucit, Nephelin, Haüyn, Anorthit von den in Säure unlöslichen Pyroxen, Amphibol, Biotit trennen will.

Sind jedoch letztere Mineralien von den Feldspathen zu scheiden, so ist auch hier einige Unsicherheit vorhanden, man kann sich davon überzeugen, wenn man ein künstliches Gemenge von Augit, Biotit, Plagioklas und Orthoklas behandelt; man muss schon ziemlich lange und bei erhöhter Temperatur behandeln, um den Orthoklas zu zerstören, aber in diesem Falle wird auch der Augit mit angegriffen werden.

Ich behandelte einen Phonolith mehrere Male mit derselben Flusssäure, ohne zu erhitzen. Die Mengen des unlöslichen Theiles waren, je nachdem das Pulver gröber oder feiner war, und auch je nach der Zeit der Behandlung beträchtlich verschieden, so dass ich es aufgeben musste, auf diese Art den löslichen Theil zu bestimmen. Zu letzterem Zwecke ist es noch besser Salzsäure anzuwenden. Zur vollständigen Trennung der Bestandtheile eines Gesteines ist daher diese Methode weit weniger anwendbar; doch wird sie in solchen Fällen recht gute Dienste leisten, wo es sich um Isolirung eines einzigen Gemengtheiles handelt.

Was die Behandlung mit anderen Säuren anbelangt, behufs Isolirung der Gemengtheile, so scheint eine solche nicht in allen Fällen günstige Resultate zu ergeben.

Versuche, die ich mit Salzsäure anstellte, führten nur dann zu dem Zwecke, wenn es sich um Trennung leicht löslicher Gemengtheile Leucit, Nephelin, Anorthit, Haüyn, von unlöslichen: Orthoklas, Biotit, Hornblende, Augit handelt. Aber schon beim Olivin, wo man längere Zeit die Einwirkung fortsetzen muss, sind die Resultate zweifelhaft, da in solchen Fällen auch der sonst für unlöslich geltende Augit etwas angegriffen wird. Ich habe bei verschiedenen Augiten Löslichkeitsversuche in concentrirter kochender Salzsäure gemacht und gefunden, dass die Augite bei langer Einwirkung angegriffen werden. Auch andere, für unlöslich geltende Mineralien werden in solchem Falle angegriffen, namentlich wenn sie, wie ja dies bei so vielen Gesteinen der Fall ist, etwas zersetzt sind. Es ist aber die schwache Seite der Trennung der Mineralien durch Säuren überhaupt, dass dieselbe frische unzersetzte Mineralien voraussetzt, um genaue Resultate zu geben.

Eine Anwendung der Salzsäure ist aber in jenen Fällen geboten, wo man den löslichen Theil des Gesteines bestimmen will, was in vielen Fällen zur quantitativen Gesteinsbestimmung sehr wichtig ist, wie z. B. bei Phonolithen, Diabasen etc. Störend ist dabei nur, dass manche Augite bei langer Behandlung mit concentrirter Salzsäure angegriffen werden, aber es ist noch besser Salzsäure als Flusssäure anzuwenden. Bei Phonolithen, wo übrigens die Einwirkung der Säure keine lange zu sein braucht, wird man meistens zu ziemlich guten Resultaten gelangen und

auf diese Weise den Nephelin von Orthoklas isoliren können, was sonst in genauer Weise nicht gelingt, denn mit dem Elektromagneten kann man Nephelin nur dann von Orthoklas scheiden, wenn ersterer viele Einschlüsse von Augit und Magnetit enthält, was allerdings nicht selten ist.

Will man vermittelst Säure den Olivin oder Plagioklas von anderen Mineralien trennen, so wird man gut thun, zuerst Augite oder sonstige Mineralien, welche durch Säure, wenn auch nur in Spuren angegriffen werden, wo dies überhaupt möglich ist, durch eine der beiden erstgenannten Methoden zu trennen, und dann das Pulver mit Säure zu behandeln; ich bemerke noch, dass bei der Behandlung mit Säure behufs Bestimmung des löslichen Theiles, es am besten ist, sehr feines Pulver anzuwenden.

Ich bin übrigens der Meinung, dass bei weiteren Versuchen mit verschiedenen Säuren und auch anderen Lösungsmitteln, es vielleicht doch gelingen wird, etwas präciser lösliche Mineralien von unlöslichen zu scheiden, was in vielen Fällen, wo die ersten Methoden nicht anwendbar sind, sehr wichtig wäre; doch scheinen mir hier noch weitere Versuche in Bezug auf die Löslichkeit der verschiedenen Mineralien nothwendig. Sollen die Versuche zu einem genauen Resultate führen, so ist es vor Allem nothwendig, solche mit einer Säure von bestimmter Concentration und ungefähr bei derselben Temperatur auszuführen; in diesem Falle sind die gelösten Mengen annähernd gleich und man kann zu einigermassen guten Resultaten gelangen. Allerdings ist hier die Korngrösse des Pulvers ungleich weit wichtiger, als bei den früher genannten Methoden und muss sehr genau festgestellt werden. Meinen Erfahrungen nach gelingen die Versuche am besten, wenn man feines Pulver, das sich leicht und gleichmässig erhalten lässt, anwendet, aber in diesem Falle wird die mikroskopische Controle schlecht durchführbar, und dies wird immer ein Nachtheil der Methode bleiben. Man wird jedenfalls zu dieser nur dann greifen, wenn die beiden anderen eben zu keinem Resultate führen.

Was nun die Mengen anbelangt, welche zur Zerlegung eines Gesteines nothwendig sind, so gab Fouqué,[1] welcher bekanntlich zuerst Gesteine in ihre Bestandtheile zu scheiden versuchte, an,

[1] Sautorin, Paris, 1879.

dass dazu grosse Quantitäten, ein bis zwei Kilo, nothwendig seien. Es wäre dies ein Übelstand, denn nicht immer ist man in der Lage so grosse Mengen eines Gesteines zu verbrauchen. Ich habe mich aber bei einer Reihe von Gesteinen überzeugt, dass solche grosse Quantitäten nicht nothwendig sind, es wäre denn der Fall, dass man einen selteneren accessorischen Gemengtheil isoliren will; in den meisten Fällen genügen, selbst wenn man die isolirten Mineralien analysiren will, 200 bis 350 Grm., ja oft noch weniger. Will man aber nur eine mechanische Sonderung, ohne Material zu Analysen zu verlangen, bewerkstelligen, so ist es gerathen, überhaupt keine so grossen Quantitäten anzuwenden, da sonst die Operationen, wegen der nothwendigen Wiederholungen, ungemein zeitraubend werden. Mir hat die Erfahrung an vielen Gesteinen gelehrt, dass man wegen der Verluste, welche zu vermeiden nicht ganz gelingt, aber welche bei einiger Sorgfalt doch bedeutend vermindert werden können, zwar nicht zu wenig Pulver nehmen soll, dass aber in den meisten Fällen 20 bis 30 Grm. genügen, ja bei einigen Gesteinen habe ich sogar mit 10 Grm. operiren können. Da die Verluste bei einiger Aufmerksamkeit so ziemlich gleichmässige sind, so sind sie nicht so störend, um die Resultate unbrauchbar zu machen und in denjenigen Fällen, wo überhaupt eine mechanische Sonderung möglich ist, also bei nicht ganz dichten Gesteinen, gelingt es die percentuale Zusammensetzung desselben approximativ festzustellen, so dass es alsdann möglich wird, für das Gestein eine Formel aufzustellen.

Beiträge zur Kenntniss der Hydratbildung von Salzen.

Von Dr. **Hermann Hammerl,**
Privaldocent.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1882.)

Unsere Kenntnisse über die Hydrate der Salze sind noch recht lückenhafte. Wir kennen zwar von vielen Salzen eine ganze Reihe von Hydraten, auch sind die Umstände und Bedingungen, unter welchen diese erhalten wurden, in vielen Fällen genau angegeben. Wir sind aber nicht in der Lage auch nur von einem Salze zu behaupten, dass wir alle seine möglichen Hydrate kennen, da uns eine Methode fehlt, dieselben sicher zu erhalten. Die Darstellung derselben war nämlich bisher mehr oder weniger dem Zufall unterworfen, es wurde eben herumprobirt und dann bald bei dieser, bald bei jener Concentration oder Temperatur ein neues Hydrat erhalten. Die von J. Thomsen[1] angewendete Methode, die Salze im höchst wasserhältigen krystallisirten Zustande zu pulverisiren und bis zum berechneten Wassergehalte eines gewünschten Hydrates zu trocknen, kann uns nicht befriedigen, denn sie gibt uns nicht die genügende Garantie, ob wir wohl wirklich das beabsichtigte Hydrat und nicht ein dem zugehörigen Procentgehalt entsprechendes Gemisch von Hydraten auf diese Weise erhalten. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Methode die Kristallsegmente von der Oberfläche aus nach Innen wasserärmer werden, ohne immer eine homogene Zusammensetzung anzunehmen. Es ist desshalb auch zu bezweifeln, ob J. Thomsen bei seinen Messungen der Wärmetönungen für die Bildung der verschiedenen Hydrate wirklich das gemessen hat was er beabsichtigte, da durchaus nicht anzunehmen ist, dass die Wärmetönung bei Bildung eines Hydrates gleich gross sei, wie

[1] Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XVIII, p. 1.

die Wärmetönung bei Bildung eines Gemisches mehrerer Hydrate von gleicher procentischer Zusammensetzung.

Diese Erwägung findet auch ihre Anwendung auf die Untersuchungen über den Zusammenhang der Dampfspannungen (Dissociationstensionen) zweier Hydrate und ihrer Überführungswärmen, worüber von Debray[1], Wiedemann[2], Alex. Naumann[3], Precht und Kraut[4], Parreau[5], A. Horstmann[6] und L. Pfaundler[7] werthvolle Untersuchungen vorliegen.

Dieselben haben, wie bekannt, zu keinem befriedigenden Resultate geführt, indem die berechneten Wärmetönungen mit den beobachteten nicht übereinstimmen und die Messung der Tensionen grosse Divergenzen und überhaupt Schwierigkeiten ergeben hat. Ich selbst habe die etwas mühsame Berechnung der Wärmetönung für die Hydratbildung der Salze $Mg\ SO_4 + 7H_2O$, $Sr\ Cl_2 + 6H_2O$ und $Cu\ SO_4 + 5H_2O$ durchgeführt, da über das erste neue Dampfspannungen von Wiedemann, über die beiden letzteren von Parreau bekannt gegeben worden sind. In allen drei Fällen ergibt sich aber auch nicht ein annähernder richtiger Werth für die Wärmetönung, welche bei der Bildung dieser Hydrate aus dem wasserfreien Salz entsteht.

Es lässt sich nicht läugnen, dass die Dampfspannungsbestimmungen von Salzhydraten äusserst schwierig auszuführen sind, aber grösstentheils hat man vergessen auf den eigentlichen physikalischen Zustand des Salzhydrates Rücksicht zu nehmen. Man hat einem Hydrat eine gewisse Dampfspannung zugeschrieben, obwohl dasselbe als solches gar nicht vorhanden war, es war vielmehr ein mehr oder weniger verwittertes höheres Hydrat.

Einer Einladung des Herrn Prof. L. Pfaundler folgend, habe ich nun zu allererst als das Nächstliegende untersucht, ob nicht die Bildung der aufeinanderfolgenden Hydrate ausschliess-

---

1 Compt. Rend. Bd. 66, p. 194.

2 Pogg. Jubelb. 1874, p. 474.

3 Berl. Ber. 1874. p. 1573.

4 Liebig. Ann. Bd. 178, p. 129.

5 Wiedem. Ann. Bd. I, p. 39.

6 Liebig. Ann. Supplem. Bd. VIII, p. 112. — Berl. Ber. 1871, p. 760.

7 Berl. Ber. 1876, p. 1153.

lich eine Function der Temperatur ist, bei welcher die Krystallisation erfolgt, so zwar, dass man alle zwischen zwei Grenzen überhaupt möglichen Hydrate erhalten müsste, indem man die Krystallisation nach und nach bei allen zwischen den entsprechenden Grenzen liegenden Temperaturen vor sich gehen lässt. Die bisherigen Erfahrungen geben hierüber keinen genügenden Aufschluss. In der grossen Mehrzahl der Fälle blieb die Temperatur der Lösung während der Krystallisation nicht constant, es war nicht dafür gesorgt, dass für jede Temperatur eine gesättigte Lösung der Krystallisation ausgesetzt wurde. Soll die Untersuchung methodisch durchgeführt werden, so muss man die noch nicht gesättigte Lösung eines Salzes der Reihe nach auf constant bleibende Temperaturen bringen und die Krystallisation statt durch Abkühlung durch allmälige Entführung des Lösungsmittels erzwingen, wobei insbesondere darauf zu sehen ist, dass durch diese Entführung die Lösung keine locale Abkühlung erleide, was der Fall sein könnte, wenn die Wegführung des Lösungsmittels nur durch Verdampfen an der Oberfläche der ruhig stehenden Lösung erfolgte. Man erreicht nämlich die Bildung von Salzhydraten hie und da auch auf die Weise, dass man eine gesättigte Lösung über Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe stellt und dadurch die langsame Wegführung von Wassermolecülen bewirkt. Dabei entwässert sich nun die an der Oberfläche liegende Schicht zuerst, es bilden sich Krystalle eines Hydrates, das vielleicht gar nicht entstehen würde, wenn die ganze Salzlösung einem gleichförmigen Entwässerungsprocess unterworfen wäre. Letzterer wird nun durch folgende zwei Methoden erzielt:

1. Man nimmt die Lösung eines Salzes, welche für eine bestimmte Temperatur noch nicht ganz gesättigt ist und lässt durch dieselbe einen trockenen Luftstrom gehen, der einerseits die Lösung gleichsam umrührt, anderseits durch eine allmälige Fortnahme von Wassermolecülen zur Herauskrystallisirung eines Hydrates Anlass gibt. Damit keine Übersättigung eintrete, wird man von Zeit zu Zeit in die Lösung solche Krystalle hineingeben, deren Kommen man vermuthet.

2. Die allmälige Krystallisation kann aber auch dadurch erreicht werden, dass man eine Lösung bei einer bestimmten

Sättigungstemperatur und dem dieser entsprechenden Druck zum Sieden bringt und die sich bildenden Wasserdämpfe durch Condensation wegführt.

Ich führte zunächst einige Versuche mit kohlensaurem Natron Na_2CO_3 nach der ersten Methode aus. Von diesem Salze kennt man bereits schon das 1., 3., 5., 6., 7., 10. und 15. Hydrat, so dass also die Bildung einer ganzen Reihe von bereits bekannten oder noch nicht bekannten Hydraten zu erwarten war, falls die Entstehung derselben überhaupt ausschliesslich eine Function der Temperatur ist.

Eine Eprouvette wurde mit einer für die Versuchstemperatur beinahe gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron gefüllt und mit einem Stopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen. Durch eine derselben ging die Zuleitungsröhre der getrockneten Luft, die desshalb unter der Flüssigkeit mündete, durch die andere die Abführungsröhre der feuchten Luft; endlich steckte noch ein Thermometer in dem Stopfen, um die Temperatur der Lösung genau bestimmen zu können. Die Eprouvette befand sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur vermittelst eines Thermostaten innerhalb eines sehr kleinen Intervalles constant erhalten wurde. Die Luft ging vor Eintritt in die Lösung durch concentrirte Kalilauge, um die Kohlensäure derselben zu absorbiren, dann durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteine und Chlorcalciumröhren, so dass sie vollkommen trocken wurde. Der Luftstrom wurde so lange durchgeleitet, bis sich genug Krystalle gebildet hatten, um 3—4 Analysen nach der Trockenmethode ausführen zu können.

Die Trennung der gebildeten Krystalle von der Mutterlauge ist bekanntlich sehr schwierig auszuführen, trotzdem ist es mir in den meisten Fällen durch folgende Manipulation gelungen, dieselbe frei von der Mutterlauge zu erhalten. Ich erwärmte eine dicke Lage von Filtrirpapier genau auf die Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt wurde, bei der die Krystalle entstanden. Zwischen solchem präparirten Papier wurden die Krystalle, nachdem die Mutterlauge davon abgegossen worden war, durch möglichst starkes Pressen in der hydraulischen Presse von der noch anhängenden Mutterlauge befreit. Genau abgewogene Mengen der auf diese Weise erhaltenen Krystalle wurden nach der Trockenbestimmungsmethode analysirt.

Nach diesem Verfahren wurden bei den Temperaturen 5°, 12°, 14°, 21°, 36°, 45°, 50°, 60°, 65°, 71°, 92° und 104° je 3—4 Versuche ausgeführt. Dieselben dauerten bei den niederen Temperaturen 10—12 Stunden, bei den höheren jedoch nur 3—4 Stunden.

Für die Temperaturen 5°, 12°, 14° und 21° C. erhielt ich jedesmal die Krystalle des 10. Hydrates, die durch die Analyse erhaltenen Procentgehalte differirten von dem berechneten höchstens um 0·5%.

Bei den übrigen Temperaturen, bei 36° und oberhalb derselben erhielt ich jedoch vollständig widersprechende Resultate, die bei einer und derselben Temperatur wiederholten Versuche ergaben keine übereinstimmende Werthe. Der Grund davon lag in der gleichzeitigen Bildung zweier verschiedener Hydrate. Die Zuleitungsröhre der trockenen Luft war natürlich an den Wandungen benetzt, es bildete sich daher beim Eintritt der trockenen Luft zunächst hier ein Hydrat von sehr geringem Wassergehalte, das sich auch auf dem Wege, den die Luftblasen nahmen, röhrenförmig fortsetzte und erst auf diesen Röhren setzten sich die eigentlichen Krystalle an. Da es nun nicht möglich war, diese beiden Hydrate von einander zu trennen, so hing der Procentgehalt rein nur von dem Mengenverhältniss der beiden gebildeten Hydrate ab. Diese Röhrenbildung gab auch Anlass zur häufigen Verstopfung der Röhre, so dass ich statt der einfachen Zuleitungsröhre eine ⊤förmige Röhre anzuwenden gezwungen war, durch deren einen Schenkel ein Glasstab luftdicht hindurch ging, mit welchem ich die untere Öffnung derselben wieder frei machen und die Röhrenbildung, wenn nicht vollständig verhindern, so doch vermindern konnte. Trotz alldem war es mir nicht möglich aus dem erhaltenen Procentgehalte irgend welche Schlüsse ziehen zu können.

Bei näherer Überlegung findet man, dass das Fehlerhafte dieser Methode in dem Umstande liegt, dass die Dissociationstension der entstandenen Krystalle grösser ist als die Dampftension in der eintretenden Luft. Die Letztere muss daher trocknend auf die erst gebildeten Krystallen wirken. Man sollte also die Luft zuvor mit soviel Wasserdampf sättigen, dass die Dampftension derselben gleich ist jener der erwarteten Krystalle. Allein

dann würde die Operation sich allzusehr verlangsamt haben, da sie ohnehin schon sehr langwierig war.

Ich versuchte also die zweite Methode, bei bestimmten Temperaturen gesättigte Lösungen durch Änderung des Druckes und Constanthaltung der Temperaturen zum Sieden zu bringen.

Ein Kolben mit starken Wandungen und seitlicher Ansatzröhre war mit der für die Versuchstemperatur gesättigten Lösung gefällt und mit einem Stopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen; eine für das Thermometer, die zwei anderen für zwei kurze, dicke Kupferdrähte, an welche zwei Platindrähte angelöthet waren, um nämlich einen schwachen elektrischen Strom zur Verhütung der Siedeverzüge durch die Flüssigkeit gehen zu lassen. Die Ansatzröhre des Kolbens führte zum Liebig'schen Kühler, letzterer stand mit der Luftpumpe in Verbindung. Zur besseren Constanthaltung des Druckes und Messung desselben war ein grosses Reservoir und ein Manometer eingeschalten. Die Verbindungen der einzelnen Theile des Apparates waren so gut dicht gemacht, dass selbst beim niedrigsten Druck von 10 Mm. der Stand des Manometers während einer halben Stunde sich nicht änderte, obwohl das Sieden der Lösung stattfand. Der Druck stieg nach dieser Zeit ein wenig in Folge der unvollständigen Condensation des Wasserdampfes, der den Druck im Innern erhöhte.

Der Kolben befand sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur um 2—3° C. höher war, als die im Innern des Kolbens, damit die zur Unterhaltung des Siedens nöthige Wärmemenge gleichmässig zugeführt wurde. Bei jedem Versuche wurde eine für die Versuchstemperatur sehr nahe gesättigte Lösung in den Siedekolben hineingegeben und dann so lange die Luft aus Reservoir, Vorlage, Condensationsröhre und Kolben ausgepumpt, bis die Lösung langsam zu sieden anfing, das nach einiger Zeit zur Bildung schön ausgebildeter Krystalle Anlass gab.

In der folgenden Tabelle ist t die Versuchstemperatur, D der dabei stattfindende Druck in Millimeter, p der gefundene Procentgehalt der gebildeten analysirten Krystalle, π der berechnete Procentgehalt des dem gefundenen am nächsten kommenden Hydrates und M die Molecularformel des Hydrates.

Resultate:

t	D^{mm}	$p\%$	$\pi\%$	M
15° C.	10mm	63·79	62·937	$Na_2CO_3+10H_2O$
22	16	63·50	„	„
28	21	63·14	„	„
30	23	63·68	„	„
32	25	63·21	„	„
35	30	15·58	14·516	$Na_2CO_3+H_2O$
38	36	16·92	„	„
40	41	14·83	„	„
45	53	17·12	„	„
50	70	15·64	„	„
60	121	16·47	„	„
70	191	14·98	„	„
95° C.	491	15·12	„	„

Der Druck im Innern des Kolbens wurde nur beiläufig bestimmt, da es ja auf denselben hier nicht ankommt, dagegen wurden die Analysen der entstandenen Krystalle mit aller Sorgfalt ausgeführt. Zur Trennung derselben von der Mutterlauge wurde entweder nach der oben angegebenen Methode verfahren, oder in folgender Weise. Hatten sich an den Wandungen des Kolbens genügend viele Krystalle zu drei Analysen angesetzt, so wurde die Mutterlauge rasch abgegossen und mit Wasser von derselben Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt wurde, die Krystalle abgespült, auf Filtrirpapier geworfen und schnell getrocknet. Ich erhielt auf diese Weise schön ausgebildete Krystalle, die bei der Analyse übereinstimmende Procentgehalte zu geben versprachen. Dem war jedoch nicht so, die drei ausgeführten Analysen derselben so erhaltenen Krystalle differirten oft um 2—4%.

Nun bemerkte ich bei einem der ersten Versuche, dass ausser an den Wandungen des Kolbens auch schöne klare und ziemlich grosse Krystalle an den Fäden sich angesetzt hatten, mit welchen die Platindrähte an dem Thermometer festgebunden waren. Dies brachte mich auf den Gedanken, mehrere Fäden vom Thermometer aus in die Lösung hineinragen zu lassen, damit sich die Krystalle an demselben ansetzen konnten. Es wurde dann immer der Stopfen mit den daranhängenden Krystallen rasch herausgenommen, auf einige Augenblicke in Wasser gegeben, um die Mutterlauge wegzuwaschen, schnell getrocknet und in gut schliessende Gefässe gegeben, worin sie abgewogen wurden. Auf diese Weise erhielt ich jedesmal für drei bei demselben Versuch ausgeführte Analysen übereinstimmende Procentgehalte, die in der Tabelle angeführt sind.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht also folgendes Resultat hervor. Zwischen den Temperaturen 15° und 95° C. sind nur zwei Hydrate, das mit 1 und das mit 10 Molecülen Wasser, durch Entziehung des Wassers mittelst Verdampfens desselben sicher zu erhalten, und zwar bildet die Temperatur 34°, bei welcher das 10. Hydrat in seinem Krystallwasser schmilzt, die Grenze zwischen den beiden. Oberhalb 34 entsteht das 1., unterhalb das 10. Hydrat. Von den ausserdem bekannten Hydraten sind diejenigen mit 3, 5, 6 und 7 Molecülen Wasser (letzteres in zwei Modificationen) auf dem beschriebenen Wege nicht sicher darzustellen, sondern ihre Bildung ist ausser von der Temperatur noch von gewissen Zufälligkeiten, wie es scheint, insbesondere von der Bedingung abhängig, dass das 10. Hydrat in Folge von Übersättigung nicht entsteht. Es scheint daher die Existenz der übrigen Hydrate auf einem labilen Gleichgewichte zu beruhen, da dieselben neben der stabilen Verbindung mit 10 Molecülen nicht zu erhalten sind.

Man hätte sich also den Sachverhalt im Allgemeinen so vorzustellen. Wird eine Lösung eines Salzes allmälig concentrirt, oder die Temperatur derselben erniedrigt, so wird von einem bestimmten Punkte an zunächst für ein gewisses Hydrat der Sättigungspunkt überschritten, d. h. die Lösung wird für dieses Salz eine übersättigte. Ob die Krystallisation aber auch wirklich erfolgt, ist noch Sache des Zufalls. Concentrirt man weiter, so

wird nach und nach noch für ein weiteres, endlich für mehrere Hydrate ebenfalls die Lösung eine übersättigte. Alle die Hydrate, für welche diese Übersättigung besteht, sind dann möglich, d. h. sie können unter Umständen herauskrystallisiren. Aber unter denselben ist eine Rangordnung für die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung, und nur Eines dieser Hydrate, das stabilste, ist endlich sicher zu erhalten. Die Ausmittelung der Sättigungspunkte der einzelnen möglichen Hydrate ist jedenfalls schwierig und setzt den Besitz bereits fertiger Krystalle voraus. Vielleicht gelingt es mir bei einem anderen Salze in dieser Richtung vollständigere Resultate zu erlangen.

Über gemischte Alloxantine.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

Liebig und Wöhler fanden in ihren klassischen Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, dass sich Dialursäure und Alloxan quantitativ zu Alloxantin vereinigen und vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Maly für die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin eine analoge Bildungsweise aus Dimethyldialursäure und Dimethylalloxan nachgewiesen.[1]

Diese Reaction zwischen Dialursäure und Alloxan schien insoweit einer Verallgemeinerung fähig zu sein, als sich durch Combiniren der methylirten und nicht methylirten Alloxanderivate eine Reihe von gemischten Alloxantinen erwarten liess, bei denen in Folge ihrer Bildung die Methylgruppen eine unsymmetrische Vertheilung in den beiden Alloxankernen des Alloxantins einnehmen mussten.

So liess sich durch Einwirkung von Dimethyldialursäure auf Alloxan und umgekehrt von Dialursäure auf Dimethylalloxan die Bildung eines unsymmetrischen Dimethylalloxantins vorhersehen, Methylalloxan und Dialursäure sollten ein Monomethylalloxantin geben u. s. w.

Unsymmetrisches Dimethylalloxantin.

Mischt man eine Lösung von Dimethyldialursäure, die durch Reduction des Dimethylalloxans mittelst Schwefelwasserstoff in der Siedhitze erhalten wird,[2] mit der äquivalenten Menge gewöhn-

---

[1] Diese Sitzungsber., Bd. 85, II. Abth., Februar 1882 und Monatshefte für Chemie, III., 104.

[2] l. c.

lichen aus Harnsäure dargestellten Alloxans, in wenig Wasser gelöst, so fällt oft schon augenblicklich oder bei stärkerer Verdünnung nach einiger Zeit ein Krystallmehl nieder, das die für die Alloxantine charakteristische Reaction mit Baryt und Ammoniak zeigt.

Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser, in welchem der Körper merklich leichter löslich ist als die Amalinsäure, gereinigt, stellt derselbe mikroskopische, vierseitige, sehr spitze Pyramiden dar, die gewöhnlich zu sternförmigen Drusen vereinigt sind. In Alkohol und Äther ist die Substanz unlöslich; beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sie sich unter Bildung eines violetten Anfluges.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche für ein gewässertes Dimethylalloxantin von der Formel $C_{10}H_{10}N_4O_8+H_2O$ stimmen.

1. 0·3215 Grm. Substanz gaben in Schiffchen verbrannt 0.4222 Grm. CO_2 und 0·166 Grm. H_2O.
2. 0·2003 Grm. Substanz gaben 29·5 CC. Stickstoff bei 735·5 Mm. Barometerdruck und 17° C. = 0·03343 Grm. N.
3. 0·2435 Grm. Substanz einer zweiten Darstellung gaben 0·321 Grm. CO_2 und 0.083 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_8.H_2O$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	36·14	35·82	—	35·95
H_{12}	12	3·61	4·01	—	3·79
N_4	56	16·88	—	16·69	—
O_9	144	43·37	—	—	—
	332	100·00.			

Um die Zusammensetzung noch weiter zu controliren, wurde eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt. Da sich aber die Substanz beim Erhitzen an der Luft noch unter 100° stark röthet, wurde dieselbe in einem Schiffchen im Wasserstoffstrome bei 100—120° C. getrocknet; auch dabei färbte sie sich schwach gelblich, zugleich zeigte sich in der Röhre ein sehr geringer röthlicher Anflug, was wohl den gefundenen grösseren Verlust rechtfertigt.

0·3275 Grm. Substanz verloren bis zum constanten Gewichte 0·02 Grm. H_2O.

$C_{10}H_{10}N_4O_8+H_2O$

verlangt:	Gefunden:
$5{\cdot}42\%$ H_2O	$6{\cdot}11\%$ H_2O.

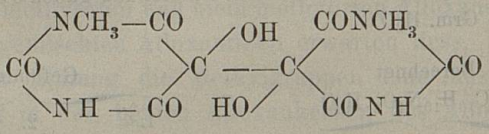
Der Process zwischen Dimethyldialursäure und Alloxan verläuft daher in der erwarteten Weise, indem sich beide gemäss der Gleichung:

$$C_6H_8N_2O_4+C_4H_4N_2O_5=C_{10}H_{10}N_4O_8+H_2O$$

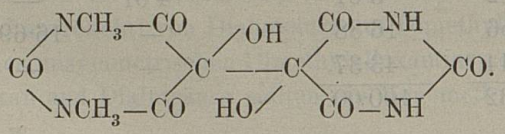
Dimethyldialursäure Alloxan Dimethylalloxantin

zu einem Dimethylalloxantin vereinigen, das mit dem in einer früheren Abhandlung[1] beschriebenen, aus Theobromin gewonnenen Dimethylalloxantin isomer ist. Da dieses letztere aus Monomethylalloxan durch Reduction mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde, müssen in ihm die Methylgruppen auf beide Alloxankerne vertheilt sein, während bei dem oben beschriebenen aus Dimethyldialursäure und Alloxan dargestellten Alloxantin beide Methylgruppen einem Alloxankerne angehören, wie folgende Formeln zeigen:

Aus Theobromin erhalten:



Aus Dimethyldialursäure und Alloxan dargestellt:



Man wird daher das aus Theobromin erhältliche als symmetrisches, das andere dagegen als unsymmetrisches Dimethylalloxantin bezeichnen können.

Das unsymmetrische Dimethylalloxantin liess sich auch durch Vereinigung der gewöhnlichen Dialursäure mit Dimethylalloxan erwarten; ein diesbezüglicher Versuch, in welchem allerdings ein Überschuss von Dimethylalloxan zur Verwendung kam, lieferte jedoch nur reine Amalinsäure (gefunden $42{\cdot}11\%$ C. und $4{\cdot}36\%$ H.,

[1] Monatshefte für Chemie, III., 107.

berechnet 42·11% C. und 4·09% H.), deren Bildung sich vielleicht in der Weise erklären lässt, dass die zugesetzte Dialursäure einfach als Reductionsmittel auf das überschüssige Dimethylalloxan wirkte und dieses in Amalinsäure überführte.

Monomethylalloxantin.

Ein einfach methylirtes Alloxantin konnte durch Zusammenbringen von Methyldialursäure und Alloxan gebildet werden. Die dazu erforderliche und bisher noch unbekannte Monomethyldialursäure wurde durch Reduction des Methylalloxans in folgender Weise darzustellen versucht.

Aus Theobromin durch Oxydation mit chlorsaurem Kalium dargestelltes Methylalloxan,[1] das, wie nebenbei bemerkt wird, selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur einen dicken, zähflüssigen Syrup ohne jede Spur einer Krystallisation bildet, wurde in Wasser gelöst und durch die siedende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Dabei schied sich nur sehr wenig Schwefel ab, dagegen trat starke Kohlensäureentwicklung ein, was wohl auf eine weitergehende Zersetzung hinweist; die filtrirte Lösung schied auch auf Zusatz von Alloxan nichts ab, Methyldialursäure war also nicht gebildet worden.

Da demnach diese Methode nicht zum Ziele führte, wurde das Methylalloxantin auf dem umgekehrten Wege, das ist durch Vereinigung von Dialursäure mit Monomethylalloxan darzustellen versucht.

Die gemischten Lösungen äquivalenter Mengen beider Körper schieden alsbald einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich beim Stehen in der Kälte noch beträchtlich vermehrte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser erhielt man Drusen dünner mikroskopischer Täfelchen von rhomboidalem Umrisse, die in ihrer Löslichkeit sich etwa wie gewöhnliches Alloxantin verhielten. Durch die Ammoniak und Barytreaction liess sich die Substanz als ein Alloxantin erkennen und die Analyse zeigte, dass das gesuchte Monomethylalloxantin vorlag.

1. 0·212 Grm. Substanz gaben im Schiffchen verbrannt, 0·2305 Grm. CO_2 und 0·070 H_2O.

[1] l. c.

2. 0·2155 Grm. Substanz mit Natronkalk unter Zusatz von Zucker verbrannt, neutralisirten 9·1 CC. Säure, wovon 1 CC. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 0.03467 Grm. N.

	Formel $C_9H_8N_4O_8+3H_2O$ verlangt:		Gefunden	
			1.	2.
C_9	108	30·51	30·47	—
H_{14}	14	3·95	3·67	—
N_4	56	15·82	—	16.09
O_{11}	176	49·72	—	—
	354	100·00.		

Der Krystallwassergehalt wurde wie oben durch Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100—120° bestimmt.

0·213 Grm. der exsiccatortrockenen Substanz verloren dabei 0.0325 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_9H_8N_4O_8+3H_2O$	Gefunden
15·25% H_2O	15·26% H_2O.

Es wirken also auch Dialursäure und Monomethylalloxan in der erwarteten Weise auf einander ein, indem sich unter Wasserabspaltung das betreffende Alloxantin bildet.

$$\underset{\text{Dialursäure.}}{C_4H_4N_2O_4} + \underset{\text{Methylalloxan.}}{C_5H_6N_2O_5} = \underset{\text{Methylalloxantin.}}{C_9H_8N_4O_8} + H_2O$$

Die Ausbeute beträgt 70—80% des berechneten.

Über Cyamidoamalinsäure.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

Durch Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin erhielt E. Mulder [1] die Isoharnsäure nach dem Schema:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_8}_{\text{Alloxantin}} + \underbrace{CN_2H_2}_{\text{Cyanamid}} = \underbrace{C_5H_4N_4O_3}_{\text{Isoharnsäure}} + \underbrace{C_4H_4N_2O_5}_{\text{Alloxan}}$$

Da mir eine grössere Menge von Tetramethylalloxantin zu Gebote stand, so gedachte ich, an diesem Körper dieselbe Reaction zu studiren, wobei, ein analoger Verlauf des Processes vorausgesetzt, die Dimethylisoharnsäure zu erwarten gewesen wäre.

4 Grm. Amalinsäure wurden mit 2 Grm. Cyanamid und etwa 100 C. C. Wasser in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. Unter schwacher Kohlensäureentwicklung, die von einer Nebenzersetzung des Tetramethylalloxantins herrührt, löste sich dasselbe allmälig auf, und die heiss filtrirte, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit schied beim Erkalten ein aus kurzen Prismen zusammengesetztes, farbloses Krystallpulver ab, welches die Amalinsäurereaction mit Baryt nicht mehr zeigte. Die Mutterlauge liefert bei langsamen Eindampfen noch weitere Mengen dieses Productes, aber von geringerer Reinheit und meist gelblicher Färbung, bei zu weit fortgesetztem Concentriren tritt schliesslich ein intensiver Isonitrilgeruch auf.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, stellte die Substanz kurze Nädelchen von starkem Glanze dar; bei langsamerem Eindunsten auf dem Wasserbade erhält man wohl auch längere Prismen.

Der Körper ist in Alkohol und Äther unlöslich, schwer löslich in kaltem Wasser, wird aber von kochendem ziemlich reichlich

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **6.** 1236 und **7.** 1633.

aufgenommen. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da sich die Substanz beim Erhitzen unter Entwicklung purpurrother Dämpfe und der Bildung eines gleichgefärbten Sublimates zersetzt. Selbst schon während des Trocknens bei 90 oder 100° färbt sie sich merklich roth, wesshalb die Analysen mit exsiccatortrockener Substanz ausgeführt wurden.

Die Ausbeute aus obiger Menge beträgt ungefähr 2·5 Grm. Die Analyse lieferte erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz übereinstimmende und zu einer einfachen Formel führende Zahlen.

1. 0·2528 Grm. exsiccatortrockener und einmal umkrystallisirter Substanz gaben im Schiffchen mit vorgelegtem Kupfer verbrannt 0·3855 Grm. CO_2 und 0·0925 Grm. H_2O.
2. 0·251 Grm. mehrfach umkrystallisirter Substanz gaben 52 C. C. N. bei 727^{mm} Barometerdruck und 19° C.
3. 0·222 Grm. Substanz einer anderen Darstellung verbrauchten, mit Zucker und Natronkalk verbrannt, 13·1 C. C. Säure, wovon 1 C. C. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 0·0499 Grm. N.
4. 0·252 Grm. Substanz gaben 0·385 Grm. CO_2 und 0·091 Grm. H_2O.
5. 0·2384 Grm. Substanz verbrauchten 13·8 C. C. Säure obiger Stärke, entsprechend 0·05258 Grm. N.
6. 0·232 Grm. Substanz gaben 0·359 Grm. CO_2 und 0·086 Grm. H_2O.

Oder in Percente umgerechnet:

	Gefunden						Mittel
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C...	41·59[1]	—	—	42·75	—	42·24	42·50
H...	4·07	—	—	4·01	—	4·14	4·07
N...	—	23·02	22·48	—	22·74	—	22·75

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{13}H_{14}N_6O_7$, welche erfordert:

	Berechnet		Gefunden
C_{13}	156	42·62	42·50
H_{14}	14	3·83	4·07
N_6	84	22·95	22·75
O_7	112	30·60	30·68
	366	100·00	100·00

[1] Diese Kohlenstoffbestimmung wurde bei der Berechnung des Mittels weggelassen.

Ein Körper dieser Zusammensetzung leitet sich von der Amalinsäure durch einfache Addition von Cyanamid und Austritt von Wasser ab:

$$\underbrace{C_{12}H_{14}N_4O_8}_{\text{Amalinsäure}} + \underbrace{CN_2H_2}_{\text{Cyanamid}} = \underbrace{C_{13}H_{14}N_6O_7}_{\text{Neuer Körper.}} + H_2O,$$

und derselbe kann demnach als Cyamidoamalinsäure bezeichnet werden.

Die Cyamidoamalinsäure wird von Ammoniak langsam ohne Farbenänderung aufgelöst, auf Zusatz von Silberlösung und Erwärmen tritt Reduction ein. In Laugen löst sich die Substanz viel leichter, und die Lösung reducirt Silber schon in der Kälte, rascher und vollständiger beim Erhitzen. Auch Mineralsäuren nehmen die Cyamidoamalinsäure, deren Lösung selbst neutral reagirt, schon in der Kälte auf, ob ohne Veränderung, konnte wegen der verhältnissmässig schweren Zugänglichkeit der Substanz nicht entschieden werden. Beim Kochen mit Lauge tritt der Geruch nach Methylamin auf, gleichzeitig wird Oxalsäure gebildet.

Es kann als auffallend hervorgehoben werden, dass die Reaction zwischen Amalinsäure und Cyanamid nicht in der Weise sich vollzieht, wie sie Mulder[1] für das nicht methylirte Alloxantin gefunden hat, indem dabei keine Abspaltung von Dimethylalloxan eintritt, sondern sich die beiden Körper einfach unter Wasseraustritt vereinigen.

Dieses verschiedene Verhalten von sich sonst so nahestehenden Verbindungen veranlasste mich, die Isoharnsäure Mulder's von Neuem darzustellen.

Das Product wurde nicht ganz farblos erhalten, sondern hatte einen schwach violetten Ton. Die weiteren Eigenschaften und auch die Zusammensetzung (eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab 33·69 % berechnet für $C_5H_4N_4O_3$ 33·33% N) stimmten mit den Angaben Mulder's überein.

[1] l. c.

Über ein Reductionsproduct des Cholestrophans, den Dimethylglyoxylharnstoff.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

H. Limpricht[1] erhielt durch Reduction des Oxalylharnstoffs mittelst Zink und Salzsäure die dem Alloxantin entsprechende Verbindung aus der Parabansäurereihe, das Oxalantin nach der Gleichung:

$$2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = H_2O + C_6H_4N_4O_5.$$

Es war von Interesse zu untersuchen, ob sich aus dem Cholestrophan die entsprechende methylirte Verbindung darstellen liesse. Herr Prof. Maly hatte die Freundlichkeit, mir zu diesem Zwecke eine grössere Quantität aus Caffeïn gewonnenen Cholestrophans zur Verfügung zu stellen. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dass sich die dimethylirte Parabansäure wesentlich anders verhält, als die einfache Verbindung.

Zur Reduction brachte ich das Cholestrophan in Partien von etwa 5 Grm. in einen Cylinder, überschichtete mit 60—70 C. C. Wasser, dem einige Tropfen conc. Schwefelsäure zugesetzt waren, und stellte mehrere Zinkblechstreifen hinein. Dabei verminderte sich in der schwach Wasserstoff entwickelnden Flüssigkeit das Cholestrophan sichtlich; von Zeit zu Zeit, soferne die Gasentwicklung sehr träge geworden, setzte ich wieder etwas conc. Schwefelsäure zu, bis endlich alle Dimethylparabansäure ver-

[1] Annal. Chem. Pharm. **111.** 133.

schwunden war, was bei obiger Menge meist in 24 Stunden eintrat. Behufs weiterer Verarbeitung wurde die farblose und vollständig klare Flüssigkeit vom ungelöst gebliebenen Zink abgegossen, etwaige freie Säure durch zugesetztes Zinkoxyd abgestumpft und das Filtrat am Wasserbade bei 60—70° eingeengt. Bei zunehmender Concentration bemerkt man die Ausscheidung farbloser, ölartiger, auf der Salzlösung schwimmender Tropfen; man dampft ohne Rücksicht darauf soweit ein, bis sich Zinkvitriol ausscheidet, versetzt dann die noch warme Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols und trennt nach längerem Stehen die alkoholische Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Krystallmasse, die nach dem Auswaschen mit Alkohol keine organische Substanz mehr enthält und nur aus Zinksulfat besteht.

Die vereinten alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Weingeistes einen farblosen oder schwach gelblich gefärbten Syrup, der meist schon vollkommen aschefrei ist. Im Gegenfalle löst man denselben nochmals in sehr starkem Alkohol, wodurch die letzten Spuren Zinkvitriols entfernt werden. Nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure oder im Vacuum setzen sich in dem sehr zähe gewordenen Syrup kleine, aus concentrisch angeordneten Nadeln bestehende Krystalldrusen an, die sich langsam vergrössern; reibt man nun mit einem Glasstabe, so erstarrt nach Kurzem die ganze Masse zu einem festen krystallinischen Kuchen, etwa von dem Aussehen des käuflichen Traubenzuckers.

Der Körper ist in Alkohol und Wasser ungemein leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther; die syrupösen Lösungen erstarren meist sehr schwierig wieder.

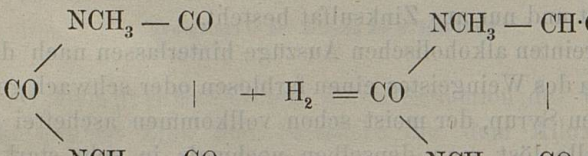
Zur Analyse diente die abgepresste und längere Zeit im Vacuum getrocknete Substanz.

1. 0·218 Grm. Substanz gaben im Schiffchen verbrannt 0·3315 Grm. CO^2 und 0·114 Grm. H_2O.
2. 0·23825 Grm. Substanz neutralisirten, mit Natronkalk unter Zusatz von Zucker verbrannt, 12 CC. Säure, wovon 1 CC. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 0·04572 Grm. N.
3. 0·208 Grm. Substanz gaben 0·314 Grm. Grm. CO_2 und 0·1065 Grm. H_2O.

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Dimethylglyoxylharnstoffes $C_5H_8N_2O_3$, welche verlangt:

	Berechnet für $C_5H_8N_2O_3$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_5	= 60	41·67	41·47	—	41·17
H_8	8	5·56	5·81	—	5·69
N_2	28	19·44	—	19·19	—
O_3	48	33·33	—	—	—
Mol. =	144	100·00			

Es geht also bei der beschriebenen Einwirkung die Reduction weiter, als bei der gewöhnlichen Parabansäure, indem durch Anlagerung von einem Molekül Wasserstoff der Oxalsäurerest in den Rest der Glyoxylsäure übergeht, gemäss dem Schema:



Dimethyloxalylharnstoff. Dimethylglyoxylharnstoff.

Die Verbindung schmilzt schon unter 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die, weiter erhitzt, sich ohne Zersetzung verflüchtigt und zu öligen Tropfen an den kälteren Theilen des Röhrchens sublimirt. Die wässerige Lösung reagirt neutral und gibt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Durch oxydirende Substanzen wird der Dimethylglyoxylharnstoff in Cholestrophan zurückverwandelt; kocht man die Lösung z. B. mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so färbte sie sich grün, und beim hierauf folgenden Ausschütteln mit Äther nimmt dieser nur Cholestrophan auf.

Einwirkung von Barythydrat auf den Dimethylglyoxylharnstoff.

In der Literatur werden mehrere Körper (Lantanursäure, Allantursäure, Diffluan etc.) als Glyoxylharnstoffe angesprochen, von denen es noch zweifelhaft ist, ob sie wirklich identisch sind. Am genauesten ist von ihnen der durch Medicus [1] bei der Zersetzung der Uroxansäure durch kochendes Wasser erhaltene

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. **9.** 1162. u. **10.** 544.

Körper untersucht, welcher durch die Analyse seiner Barytverbindung, sowie durch die Zerlegung in Kohlensäure, Ammoniak, Oxal- und Essigsäure (letztere als Spaltungsproducte der Glyoxylsäure), welche er durch Kalihydrat erleidet, bestimmt als Glyoxylharnstoff zu bezeichnen ist.

Ich habe ebenfalls die Einwirkung von Basen auf das Reductionsproduct des Cholestrophans untersucht und mich dabei des Barythydrates bedient.

Die Verbindung wurde mit überschüssigem Barythydrate in nicht zu verdünnter Lösung in einem Kölbchen anhaltend gekocht und die entweichenden Dämpfe in verdünnte Salzsäure geleitet. Nach Verdampfen der letzteren und Zusatz von Platinchlorid zeigten sich die sechsseitigen Täfelchen des Methylaminplatinchlorids. Der nach 2—3stündigem Kochen im Kölbchen abgeschiedene Niederschlag erwies sich als ein Gemenge von oxalsaurem und kohlensaurem Baryt; aus der davon getrennten Flüssigkeit wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat eingedampft, wobei sich noch etwas Baryumcarbonat abschied. Der syrupöse Rückstand erstarrte alsbald zu hübschen, rosettenförmigen Krystallaggregaten *(A)*, denen aber noch eine zweite in dünnen, biegsamen, sehr leicht löslichen Blättchen und flachen Nadeln krystallisirende Substanz *(B)* beigemischt war. Durch Alkohol, in welchem nur der letztere Körper löslich war, konnte die Trennung beider leicht bewirkt werden.

Die erwähnten harten Krystallwarzen *(A)* erwiesen sich bei näherer Prüfung als das Barytsalz einer organischen Säure; am Platinbleche erhitzt, verkohlten sie unter starkem Aufblähen, dabei den Geruch nach verbranntem Zucker entwickelnd. Eine Barytbestimmung in der umkrystallisirten Verbindung zeigte, dass glycolsaurer Baryt vorlag.

0·4635 Grm. Substanz gaben nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 0·373 Grm. $BaSO_4 = 0·2193$ Ba.

Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Ba$	Gefunden
47·73% Ba	47·32% Ba

Das von dem Alkohol aufgenommene Zersetzungsproduct *(B)* wurde durch Schmelzpunkt (102° C.) und sein übriges

Verhalten als Dimethylharnstoff erkannt, dessen Bildung leicht verständlich erscheint. Eine Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp lieferte folgendes Resultat:

0·221 Grm. neutralisirten, mit Zucker und Natronkalk verbrannt, 18·3 CC Säure, wovon 1 CC. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 0·0697 Grm. N.

Berechnet für Dimethylharnstoff $C_3H_8N_2O$	Gefunden
$31 \cdot 82\%$ N	$31 \cdot 55\%$

Es ergaben sich mithin als wesentliche Zersetzungsproducte des Dimethylglyoxylharnstoffs durch Baryt: Methylamin, Kohlensäure, Oxalsäure und Glycolsäure und die Zerlegung kann durch die Gleichung:

$$2C_5H_8N_2O_3 + 5H_2O = 4CH_3NH_2 + 2CO_2 + C_2H_2O_4 + C_2H_4O_3 +$$

ausgedrückt werden.

Jedenfalls verläuft der Process in zwei Phasen, indem zunächst unter Wasseraufnahme Dimethylharnstoff und Glyoxylsäure

$$\begin{array}{l} NCH_3 - CHOH \\ \diagup \\ CO \qquad | \\ \diagdown \\ NCH_3 - CO \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} NHCH_3 \\ \diagup \\ CO \\ \diagdown \\ NHCH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CHO \\ | \\ COOH \end{array}$$

gebildet werden, wovon dann ersterer theilweise in Methylamin und Kohlensäure, letztere aber in Oxalsäure und Glycolsäure zerfällt:

$$2 \begin{array}{l} CHO \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Medicus[1] hat bei der Zersetzung seines Glyoxylharnstoffs durch Kaliumhydroxyd neben Oxalsäure nicht Glycolsäure, sondern Essigsäure als Spaltungsproduct erhalten; möglicherweise liegt die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens in der Art der verwendeten Basis, indem die Glyoxylsäure bei der Zersetzung durch

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **10.** 544.

Alkaliem in Oxalsäure und Essigsäure, bei der Zersetzung durch Erdalkaliem aber in Oxalsäure und Glycolsäure zu zerfallen scheint.

In einem weiteren Versuche wurde die Spaltung des Dimethylglyoxylharnstoffs durch Baryt quantitativ verfolgt und dabei die Oxalsäure in oxalsauren Kalk übergeführt und als Calciumcarbonat gewogen, aus der, glycolsaures Baryum enthaltenden Flüssigkeit dagegen nach Abscheidung des überschüssigen Barythydrates der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und als Baryumsulfat bestimmt.

1·88 Grm. Substanz lieferten 0·633 Grm. $CaCO_3$ und 0·751 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·5697 Grm. Oxalsäure und 0·490 Grm. Glycolsäure.

Der obigen Zersetzungsgleichung entspricht	Gefunden
0·496 Grm. Glycolsäure,	0·490 Grm.
0·588 Grm. Oxalsäure.	0·5697 „

Damit ist auch die Auffassung unseres Körpers als Dimethylglyoxylharnstoff des Weiteren bestätiget, denn das in der procentischen Zusammensetzung demselben sehr nahestehende Tetramethyloxalantin, das per analogam bei der Reduction des Cholestrophans zunächst zu erwarten stand, würde bei der Zersetzung durch Baryt wohl ebenfalls Glycolsäure und Oxalsäure aber in wesentlich anderen Verhältnissen liefern.

Über Monochloraldehyd.

Von **Konrad Natterer.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

Auf Anrathen des Herrn Professor A. Lieben unternahm ich es, die Darstellung von Monochloraldehyd durch Einwirkung von ätherbildenden Säuren auf Monochloracetal auf ähnliche Weise zu versuchen, wie Paterno[1] durch Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure Dichloraldehyd erhalten hat und wie man im Grossen Trichloraldehyd (Chloral) producirt, wo das durch Behandeln von Äthylalkohol mit Chlor erhaltene Alkoholat mittelst Schwefelsäure zersetzt wird (Lieben).[2]

Die ersten Versuche zur Gewinnung von Monochloraldehyd stellte Glinsky in Kasan an. Dieser Forscher leitete Chlorvinylgas in unterchlorige Säure bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und zerlegte die so entstandene Calomelverbindung des Monochloraldehyds durch Schwefelwasserstoff oder durch Destillation mit Chlorwasserstoff. Seine zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand[3] enthalten leider einige Widersprüche, die vielleicht durch die grosse Zersetzlichkeit der nach seiner Methode dargestellten Producte und durch den Umstand zu erklären sind, dass er mit sehr kleinen Mengen arbeitete. Ich begnüge mich daher, jene Resultate anzuführen, die auf meine Arbeit unmittelbaren Bezug haben, während ich seine Untersuchungen über die Art der Einwirkung des Chlorvinyls auf die unterchlorige Säure, sowie über einige Derivate des Monochloraldehyds übergehe.

---

[1] Zeitschrift für Chemie 1868, 667.

[2] Ber. deutsch. chem. Ges. III. 910.

[3] Zeitschrift für Chemie: 1867, 678; 1868, 617; 1870, 513 und 647; Ber. deutsch. chem. Ges. VI. 1256.

Glinsky gelang es nicht, das wasserfreie Monochloraldehyd darzustellen und auch vom krystallisirten Hydrat, dem er die Formel $CH_2Cl.CHO + \frac{1}{2}H_2O$ beilegte, wies er nicht mehr als die Existenz nach. Durch Oxydation desselben an der Luft erhielt er Monochloressigsäure. Daraus, sowie aus der Angabe, dass sein Hydrat sich beim Destilliren zersetzte, d. h. reichlich Condensationsproducte bildete, dass es ferner durch Schwefelsäure in ein dickes, braunes Öl verwandelt wurde, schliesse ich, dass er es mit einem unreinen Präparat zu thun hatte, da meine Beobachtungen ganz Anderes ergeben haben. Die aus kochendem Weingeist umkrystallisirte Natriumbisulfitverbindung gab ihm bei der Analyse Zahlen, die auf $C_2H_3ClO + NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ stimmten. Die Zerlegung derselben in ihre Componenten versuchte er durch blosses Erhitzen bis zum Siedepunkt des Schwefels zu erreichen; das Destillat war jedoch weder Monochloraldehyd, noch reines Hydrat des Monochloraldehyds, indem bei abermaliger Destillation das Thermometer von 84° bis 100° stieg und nur das bis 90° übergegangene völlig erstarrte.

Zu Beginn des Jahres 1871 gelangten auf einem ganz anderen Wege Abeljanz und O. Jacobsen zum Monochloraldehyd. Beide Chemiker gingen von Lieben's Dichloräther aus.

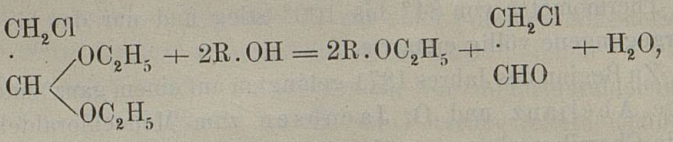
Abeljanz[1] erhitzte Dichloräther mit viel Wasser im Rohr auf 120°, bis Alles gelöst war. Die wässerige Flüssigkeit wurde „zur Entfernung des Chlorwasserstoffs" mit Bleioxyd im Überschuss gekocht und dann abdestillirt, so lange sich das Destillat beim Erkalten unter Abscheidung des Öles trübte. Durch Oxydation des in Wasser Löslichen an der Luft wurden neben den Nadeln von Monochloressigsäure Drusen kleiner undeutlicher Krystalle, Glycolsäure, gewonnen. Das von Abeljanz dargestellte ölige Aldehyd scheint demnach ein Gemenge von Monochloraldehyd mit dem aus diesem gleichzeitig gebildeten Oxyaldehyd und mit Condensationsproducten gewesen zu sein.

O. Jacobsen[2] sagt in seiner schönen, aber leider zu kurz gehaltenen Arbeit über die Chlorsubstitutionsproducte des Äthers: „Bei der Behandlung mit Schwefelsäure zersetzt sich der Dichlor-

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. IV. 61; Ann. Chem. Pharm. 164, 197.
[2] Ber. deutsch. chem. Ges. IV. 215.

äther leicht und vollständig in Äthylschwefelsäure, Salzsäure und Monochloraldehyd". Da also Jacobsen weder die Umstände angibt, unter welchen er die Einwirkung erfolgen liess, noch die Eigenschaften des entstandenen Monochloraldehyds beschreibt, war es mir nicht möglich, ihm nachzuarbeiten. Nach meinen Erfahrungen entsteht beim Schütteln von Dichloräther mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung ein stechend riechendes, gelbliches Öl, das in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol leicht löslich ist. Wahrscheinlich entsteht zuerst wirklich Monochloraldehyd, das aber sofort eine weitere, noch nicht aufgeklärte Veränderung erleidet.

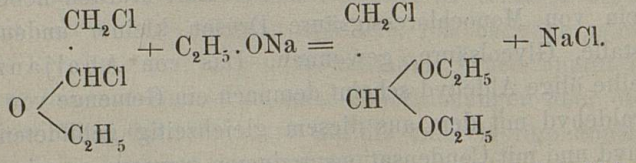
Wie schon Eingangs erwähnt, suchte ich vom Monochloracetal zum Monochloraldehyd zu gelangen gemäss der Gleichung:



wo R irgend ein Säureradical bedeutet.

Monochloracetal entsteht nach A. Lieben[1] beim Einleiten von Chlor in kalten Alkohol, jedoch in so geringer Menge, dass eine Trennung von den Hauptproducten nicht lohnend wäre.

Ich stellte mir nach A. Lieben's[2] Vorgange das Monochloracetal durch Eintragen von Natriumäthylat in Dichloräther dar:



Die Ausbeute war befriedigend; ich erhielt beim Chloriren von 3000 Grm. absoluten Äthers 4000 Grm. Dichloräther und aus diesen beim Behandeln mit Natriumäthylat 3220 Grm. Monochloracetal.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 104, 114.

[2] Ann. Chem. Pharm. 146, 193.

Ich versuchte auch Monochloracetal nach Paternò und Mazzarra[1] durch anhaltendes Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols darzustellen, erhielt aber hierbei eine geringere Ausbeute, nämlich 53% der theoretischen gegen 75% nach Lieben.

Einwirkung verschiedener Säuren auf Monochloracetal.

Zuerst versuchte ich, das Monochloracetal mittelst Schwefelsäure unter verschiedenen Umständen zu zerlegen. Wird zu Monochloracetal, gleichgiltig, ob bei gewöhnlicher Temperatur oder in einer Kältemischung concentrirte Schwefelsäure zufliessen gelassen, so bewirkt schon der erste Tropfen eine Braunfärbung; später entwickelt sich viel Chlorwasserstoff und das Ganze verwandelt sich in ein schwarzes Öl. Werden nach mehrstündigem Stehen Eisstücke hineingeworfen, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine schwarze, dicke Flüssigkeit aus, die wenig zur Untersuchung einladet.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt erst in der Wärme ein. Wird Monochloracetal mit der drei- bis vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (gleiche Theile Schwefelsäure und Wasser) unter häufigem Umschütteln zuerst eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, dann über freiem Feuer destillirt, so sammeln sich in der Vorlage zwei Schichten an, deren untere aus unverändertem Monochloracetal besteht; aus der oberen kann durch Zusatz von Chilisalpeter, theilweise Destillation der Salpeterlösung, neuerliches Eintragen von Salpeter u. s. w. eine etwas dickliche Flüssigkeit isolirt werden, die bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 80° und 90° übergeht. Das Destillat besitzt einen scharfen, aldehydartigen Geruch, brennt mit grüngesäumter Flamme, entfärbt Chamäleonlösung und reducirt kochende ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit löst sich der grösste Theil unter Erwärmung, dann erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Diese Reactionen beweisen, dass ein chlorhältiges Aldehyd vorliegt; da ferner im ersten Destillate Äthylalkohol enthalten ist, so dürfte die Schwefelsäure in dem

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. VI. 1202.

gewünschten Sinne auf das Monochloracetal einwirken, nämlich die Spaltung in Äthylalkohol und Monochloraldehyd herbeiführen.

Gleichwohl ist es mir nicht gelungen, auf diese Weise reines Monochloraldehyd darzustellen. Die Umwandlung des Monochloracetals ist auch bei längerem Erhitzen nie vollständig; man erleidet ferner stets erhebliche Verluste durch die Bildung harzartiger Producte, die bei der Destillation im Rückstand bleiben. Die Hauptschwierigkeit ist aber die Entfernung des Wassers und des Alkohols. Wendet man dazu Chlorcalcium oder wenig Schwefelsäure an, so geht eine geringe Menge davon (als Chlorcalciumalkoholat, respective als Äthylschwefelsäure) in Lösung und das Monochloraldehyd wird bei der Destillation zum grössten Theil in hochsiedende, dunkelgefärbte Producte verwandelt, deren Entstehung wahrscheinlich durch die condensirende Wirkung des Chlorcalciums, respective der Schwefelsäure bedingt ist.

Ich wandte nun organische Säuren an, von denen schon desshalb eine glattere Umsetzung zu erwarten war, weil sie sich mit Monochloracetal mischen. Es wurden Versuche angestellt mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Normalbuttersäure und Oxalsäure.

Die berechneten Mengen Monochloracetal (1 Mol.) und Eisessig (2 Mol.) wurden im zugeschmolzenen Glasrohr 6 Stunden auf 120° erhitzt, ohne dass sich das Volum veränderte. Beim Fractioniren des schwach gelblich gefärbten Productes zeigte sich, dass ziemlich gleiche Mengen von Essigäther und von einem um 90° siedenden Körper (von den oben bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure angeführten Eigenschaften) entstanden waren, deren Trennung durch blosses Destilliren nicht möglich war. Die Fraction 85° bis 95° wurde mit einer Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die entstandenen Krystalle aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Diese Krystalle waren in der That die Natriumbisulfitverbindung des Monochloraldehyds, denn eine Natriumbestimmung ergab 12% Na (statt theoretisch 12·01% Na).

Essigsäureanhydrid wirkt merkwürdiger Weise viel schwieriger auf Monochloracetal ein als Eisessig.

Monochloracetal (1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (1 Mol.) mussten im Glasrohr 14 Stunden auf 120° erhitzt werden, bis

auch nur die Hälfte des Monochloracetals in Reaction getreten war; beim Ausfractioniren wurden zwar wieder Essigäther und Monochloraldehyd erhalten, ausserdem aber viel Chlorwasserstoff, Acetylchlorid und hoch (bis 182°) siedende Producte von äusserst widerlichem Geruch, die sich bei jeder Destillation vermehrten, so dass eine weitere Verarbeitung des Productes nicht zum Ziele geführt hätte.

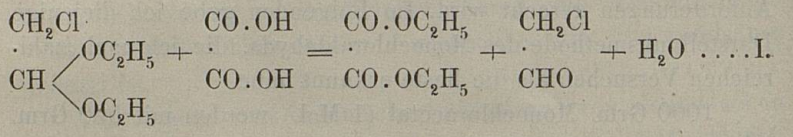
Normalbuttersäure verhält sich ebenso wie Eisessig; jedoch auch hier ist die Differenz der Siedepunkte des Monochloraldehyds und des Buttersäureäthyläthers (121°) zu gering, als dass man eine rasche Trennung der beiden Reactionsproducte bewerkstelligen könnte.

Ich habe endlich in der entwässerten Oxalsäure ein Mittel zur Zerlegung des Monochloracetals gefunden, das nahezu allen Anforderungen gerecht wird. Im Folgenden gebe ich diejenige Darstellungsmethode des Monochloraldehyds, die ich nach zahlreichen Versuchen als die beste erkannt habe.

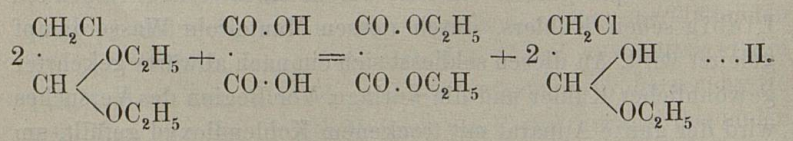
1000 Grm. Monochloracetal (1 Mol.) werden mit 590 Grm. roher entwässerter Oxalsäure (1 Mol.) in einem geräumigen Glaskolben zusammengebracht. In den Hals des letzteren ist ein doppelt durchbohrter Kork eingefügt, durch dessen eine Bohrung ein Thermometer bis in die Flüssigkeit reicht, in der anderen steckt als Dephlegmator das innere Rohr eines vertical stehenden Liebig'schen Kühlers, durch dessen Mantelrohr Wasserdampf geleitet wird. An diesen schliesst sich ein nach abwärts gekehrter gewöhnlicher Kühler und die Vorlage. Vor Beginn des Versuches wird der ganze Apparat mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt, um durch Oxydation keinen Verlust zu erleiden. Nun wird der Kolben im Paraffinbade erhitzt, wobei sich nach und nach die Oxalsäure im Monochloracetal löst. Wenn die Kolbentemperatur 100° C. erreicht hat, beginnt die Destillation und in der Vorlage sammelt sich eine dickliche Flüssigkeit an. Man lässt in weiteren zwei Stunden die Temperatur bis 150° steigen, worauf man die Destillation unterbricht. Während der ganzen Dauer der Operation, besonders aber gegen Ende, entwickelt sich etwas Kohlendioxyd, sowie eine Spur Kohlenoxyd. Der Rückstand stellt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit dar, die beinahe bloss aus Oxalsäureäther (Siedepunkt 186°) besteht. Das Destillat wird zur Entfernung

sehr geringer Mengen Ameisensäureäthers und Oxalsäure noch zwei Mal fractionirt; das zweite Mal geht beinahe Alles zwischen 87° und 91° über. Man erhält so 550—600 Grm. einer dicklichen, wasserhellen Flüssigkeit von äusserst scharfem Geruch, die beim Abkühlen mit Schnee und Chlorcalcium wohl ungemein dick wird, aber nicht erstarrt; ich will sie „Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal" nennen.

Die Reaction zwischen Monochloracetal und Oxalsäure kann, von complicirteren Gleichungen abgesehen, auf zweierlei Weise erfolgen. Entweder setzen sich 1 Molekül Monochloracetal und 1 Molekül Oxalsäure derart um, dass die beiden Hydroxylgruppen der letzteren durch Äthoxyl vertreten werden und es so auf der anderen Seite zur Bildung von Monochloraldehyd und Wasser kommt:



oder aber es reagiren 2 Moleküle Monochloracetal und 1 Molekül Oxalsäure aufeinander, so dass aus je einem Molekül Monochloracetal nur eine Äthoxylgruppe entfernt wird und das Alkoholat des Monochloraldehyds entsteht:



Dass die Reaction ausschliesslich in dem zweiten Sinne verläuft, ist schon deshalb nicht möglich, weil beim Erhitzen von 1 Molekül Monochloracetal mit 1 Molekül Oxalsäure nahezu genau die von der ersten Gleichung verlangte Menge Oxalsäureäther entsteht. Immerhin könnte theilweise die Umsetzung nach der zweiten Gleichung erfolgen. Um diese Frage zu entscheiden, sowie auch um die Verunreinigungen des „Rohproductes" kennen zu lernen, wurde das Verhalten des letzteren zu Natriumbisulfit benützt.

50 Grm. des Rohproductes wurden mit einem Überschuss einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt: es

trat starke Erwärmung ein, so dass mit Wasser gekühlt werden musste, und allmälig löste sich der grösste Theil. Die untere, bei Weitem grössere Schicht enthielt, wie später gezeigt werden wird, neben unverändertem Natriumbisulfit nur die Natriumbisulfitverbindung des Monochloraldehyds. Die obere Schicht wurde abgehoben, in reinem Äther gelöst, zuerst mit Natriumbisulfitlösung, hierauf mit wenig Wasser gewaschen, und wiederholt destillirt. Die niedrigste Fraction enthielt den zugesetzten Äther, dann folgten von 70° bis 80° 2 Grm. Äthylalkohol, der am Siedepunkt, Geruch, Löslichkeit in Wasser und durch die Jodoformreaction erkannt wurde; hierauf stieg das Thermometer rasch bis 150° und bis 158° destillirten 2 Grm. Monochloracetal über.

Nach diesem Versuch bildet sich bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Monochloracetal kein Monochloraldehydalkoholat, dessen Siedepunkt nach Jacobsen[1] bei 95—96° liegt und sind im „Rohproduct" circa 4% Äthylalkohol und circa 4% Monochloracetal enthalten.

Die Gleichung . . II hat also keine Geltung. Dafür, dass die Oxalsäure auf Monochloracetal gemäss der Gleichung . . . I reagirt, spricht die Analogie mit anderen Acetalen, das Auftreten des Oxalsäureäthers und die durch das Gelöstwerden in einer Natriumbisulfitlösung bewiesene Aldehydnatur der Hauptmenge des bei 87—91° siedenden Productes. Da nach dieser Gleichung ein Molekül Wasser frei wird, ist ein Hydrat des Monochloraldehyds zu erwarten und thatsächlich stellt, wie im Folgenden gezeigt werden wird, das „Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal" eine übersättigte Lösung eines solchen dar.

Hydrat des Monochloraldehyds.

Wenn man dieses „Rohproduct" mit einer Mischung von Eis und Kochsalz abkühlt, einen Krystall des reinen Hydrats (den man sich entweder aus der Natriumbisulfitverbindung oder aus dem wasserfreien Monochloraldehyd in später zu beschreibender Weise verschafft hat) hineinwirft und in der Kältemischung unter zeitweiligem Umschütteln zehn Stunden lang stehen lässt, so erhält man einen Krystallbrei, den man vor feuchter Luft und

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. IV. 215.

Wärme möglichst geschützt mit der Bunsen'schen Filtrirpumpe absaugt; die mikroskopischen Krystalle werden dann wiederholt zwischen Papier gepresst.[1]

I. 0·3045 Grm. einer solchen Substanz mittelst Kupferoxyds bei vorgelegtem Silber verbrannt, gaben 0·311 Grm. CO_2 und 0·124 Grm. H_2O.

II. 0·2505 Grm. derselben Substanz gaben 0·256 Grm. CO_2 und 0·1015 Grm. H_2O.

III. 0·2305 Grm. mit Kalk geglüht, gaben 0·382 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $CH_2Cl.CHO + {}^1/_2H_2O$
	I	II	III	
Kohlenstoff	27·84	27·86	—	27·42
Wasserstoff	4·59	4·51	—	4·57
Chlor	—	—	40·99	40·57
Sauerstoff	—	—	—	27·44
				100·00

Die analysirte Substanz ist demnach ein Hydrat des Monochloraldehyds und wird das Mengenverhältniss zwischen Monochloraldehyd und Wasser durch die Formel

$$CH_2Cl.CHO + {}^1/_2 H_2O$$

ausgedrückt.

Das Hydrat des Monochloraldehyds ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen unverändert aus.

Herr Prof. V. v. Lang hatte die Güte, die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle zu messen; er theilt mir hierüber mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1·2972 : 1 : 0·5442$.

$ac = 95° 14'$.

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen (010). Der Rand dieser Tafeln ist begrenzt durch die Flächen (100), (101) und ($\bar{1}11$).

[1] Man bekommt auf diese Weise nur den fünften Theil des „Rohproductes" als reines Hydrat; die Mutterlauge kann man auf die Natriumbizulfitverbindung oder auf wasserfreies Monochloraldehyd verarbeiten.

Die trockenen Krystalle besitzen einen schwachen obstartigen Geruch; ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an und eine Lösung von ihnen erzeugt auf der Haut gelbe Flecken. Ihre wässerige Lösung reducirt kochende ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Das Hydrat des Monochloraldehyds hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern geht nach und nach (43—50°) in den flüssigen Zustand über; es siedet constant (doch nur scheinbar unzerlegt) bei 85·5° (corr.) bei dem auf 0° red. Bar. 738 Mm.; das Destillat erstarrt wieder vollständig.

Das specifische Gewicht des Dampfes wurde nach A. W. Hoffmann's Methode mit Wasser als Heizflüssigkeit bestimmt:

Angewandte Substanz	0·0513 Grm.
Volum des Dampfes	144·1 Ctm.
Temperatur des Dampfes	100°C.
Temperatur der Luft	20°
Barometerstand red. auf 0°	753·9 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule	613·5 Mm.,
wovon 173·5 im Mantelrohr.	
Reducirter Druck	144·1 Mm.
Dauer des Verdampfens	10 Minuten.

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte, bezogen auf Luft = = 1·984.

Nimmt man für das Hydrat des Monochloraldehyds die Formel: $2CH_2Cl.CHO + H_2O$ an und dividirt den von ihr verlangten Werth durch 3, so bekommt man 2·01, welche Zahl mit der gefundenen recht gut stimmt. Man kann daraus schliessen, dass das Monochloraldehydhydrat beim Sieden in 2 Moleküle Monochloraldehyd und 1 Molekül Wasser zerfällt, dass ihm also die Formel:

$$2CH_2Cl.CHO + H_2O$$

zukommt.

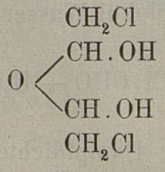
Dass aber die für die Dampfdichte gefundene Zahl nicht etwa zufällig auf diesen Zerfall stimmt, sondern dass der Dampf des Monochloraldehydhydrats wirklich ein solches Gemenge darstellt, wurde auch dadurch bewiesen, dass beim Leiten desselben über Chlorcalcium (bei 100°) das Chlorcalcium durch Wasseranziehung zerfloss, während sich in der Vorlage eine leichtbeweg-

liche scharfriechende Flüssigkeit: wasserfreies Monochloraldehyd ansammelte (Näheres hierüber weiter unten).

Wie jede Dissociation steht auch die des Monochloraldehydhydrats im directen Verhältniss zur Temperatur und zur Zeit. Bei 100° findet sie sehr rasch statt; bei 78·5° waren sechs Stunden erforderlich, um 0·09 Grm. im Hoffmann'schen Apparat in Gas zu verwandeln; bei 61·5° dauerte es noch viel länger. Dieselbe Zerlegung findet gewiss auch schon beim scheinbaren Schmelzpunkt (43—50°) statt; denn beim Erhitzen des Hydrats in der Barometerleere merkt man nie ein Schmelzen, wohl aber ein allmäliges Schwinden, weil hier die Zerlegungsproducte (Wasser und Monochloraldehyd) sofort vergasen. Hiernach wäre das Schmelzen unter Atmosphärendruck ein einfaches Gelöstwerden des noch unveränderten Hydrats in den durch die Wärme verursachten Zerlegungsproducten, was mit dem allmäligen Übergehen aus dem starren in den flüssigen Aggregatzustand übereinstimmt.

Durch die bisherigen Untersuchungen ist festgestellt, dass dem Hydrat des Monochloraldehyds die Formel: $2CH_2Cl.CHO + + H_2O$ zukommt. Es bleibt noch der Zusammenhang zwischen diesen drei Molekülen zu ergründen.

Entweder sind die drei Moleküle als solche untereinander verbunden, so dass das Hydrat des Monochloraldehyds in die Classe der sogenannten molecularen Verbindungen, deren Existenz überhaupt noch fraglich ist, zu zählen wäre, oder es sind gewisse Atome eines jeden der drei Moleküle in der Art mit einander verkettet, dass ein grosses Molekül entsteht. Dieses letztere hätte dann die Structurformel:



wäre also das Molekül des Äthyläthers, in dem in symmetrischer Stellung zwei Wasserstoffatome durch Chlor und zwei Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt sind.

Es ist mir nicht gelungen, diese Frage zu entscheiden und ich zweifle, dass dies überhaupt auf chemischem Wege möglich ist.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das Hydrat des Monochloraldehyds.

Acetylchlorid kann je nach der Constitution des Hydrats verschieden einwirken: Ist das Wasser bloss molecular mit dem Monochloraldehyd verbunden, so kann nur die Acetylchloridverbindung des letzteren entstehen.

Wenn hingegen dem Hydrat die obige ätherartige Formel zukommt, so können die beiden ganz gleichgestellten Hydroxylgruppen durch Acetylgruppen ersetzt werden, so dass sich ein symmetrischer Dichlordiacetyläther, von dem eine grössere Beständigkeit zu erwarten ist, bildet.

3 Grm. Hydrat des Monochloraldehyds (1 Mol.) wurden in einer Kältemischung mit Acetylchlorid (2 Mol.) übergossen; nach und nach löste sich das Hydrat auf, während gleichzeitig Ströme von Chlorwasserstoff entwichen; nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen, worauf sich am Boden des Röhrchens ein farbloses Öl abschied. Letzteres wurde mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet: das so erhaltene Product (3 Grm.) hatte einen höchst angenehmen Fruchtgeruch und wurde ohne Weiteres analysirt:

I. 0·2068 Grm. Substanz gaben 0·2298 Grm. CO_2 und 0·069 Grm. H_2O.

II. 0·2993 Grm. gaben 0·554 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $CH_2Cl.CH<^{Cl}_{O.C_2H_3O}$
	I	II	
Kohlenstoff	30·31	—	30·57
Wasserstoff	3·72	—	3·82
Chlor	—	45·77	45·22
Sauerstoff	—	—	20·39
			100·00

Die gefundenen Werthe stimmen genügend auf die Acetylchloridverbindung des Monochloraldehyds, während sie von den einem Dichlordiacetyläther zukommenden Zahlen (37·06% C, 4·63% H, 27·41% Cl) bedeutend abweichen.

Bei der nachträglichen Destillation des Productes stieg das Thermometer rasch bis 160°, dann ging bis 165° die Hauptmenge über, bei 200° blieb ein dicklicher, scharf riechender Rückstand. Das Destillat enthielt Acetylchlorid; um letzteres zu entfernen, wurde es mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und die wasserhelle Flüssigkeit (vom ursprünglichen Geruch) wieder analysirt:

I. 0·2559 Grm. gaben 0·293 Grm. CO_2 und 0·0868 Grm. H_2O.

II. 0·1951 Grm. gaben 0·3693 Grm. AgCl.

In 100 Theilen: 31·22% C, 3·75% H, 46·79% Cl.

Bei der Destillation der Acetylchloridverbindung des Monochloraldehyds hat sich also ein wenig Acetylchlorid abgespalten und nach Entfernung des letzteren ist das Destillat im Wesentlichen das ursprüngliche Product, weist aber einen grösseren Gehalt an Kohlenstoff und Chlor auf, was durch ein beigemengtes Condensationsproduct des Monochloraldehyds veranlasst sein dürfte.

Obwohl sich also bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Hydrat des Monochloraldehyds zuerst Wasser abgespalten und dann das Acetylchlorid an das wasserfreie Monochloraldehyd einfach angelagert hat, ist die Constitution dieses Hydrats ebenso wenig entschieden, wie die des Chloralhydrats durch den analogen Versuch von V. Meyer und L. Dulk;[1] wirkt doch Acetylchlorid auf Äthylenglykol, das gewiss zwei gleichgestellte Hydroxylgruppen enthält, genau ebenso ein.[2]

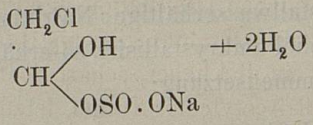
Verhalten des Hydrats gegen Natriumbisulfit.

Wird das „Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal," d. h. eine übersättigte Lösung von Monochloraldehydhydrat, mit einer Natriumbisulfitlösung (vom specifischen Gewichte 1·37) geschüttelt, so löst sich unter starker Erwärmung das ganze Hydrat und nach einigem Stehen bildet sich ein dicker, weisser Krystallbrei, der durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und zwischen Papier gepresst wird. Diesen Krystallen kommt, wie die folgenden Analysen zeigen, die Formel

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 171. 65.

[2] Lourenço., Ann. Chem. Pharm. 114. 126.



zu.

I. 1·5815 Grm. im Bajonetterohr mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·639 Grm. CO_2 und 0·539 Grm. H_2O.

II. 0·2555 Grm. nach Carius oxydirt, gaben 0·1675 Grm. AgCl und 0·283 Grm. $BaSO_4$.

III. 0·326 Grm. mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft und geglüht, gaben 0·104 Grm. Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $CH_2Cl \cdot CH(OH)(SO_3Na) + 2H_2O$.
	I	II	III	
Kohlenstoff	11·00	—	—	10·98
Wasserstoff	3·79	—	—	3·67
Chlor	—	16·05	—	16·24
Schwefel	—	15·18	—	14·65
Natrium	—	—	10·33	10·52
Sauerstoff	—	—	—	43·94
				100·00

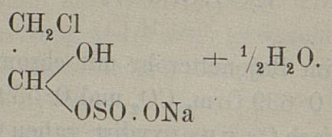
Beim theilweisen Eindampfen der Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure scheiden sich verwachsene, sechsseitige Tafeln ab, denen, wie eine Natriumbestimmung lehrte, ebenfalls die obige Formel zukommt; es lieferten nämlich 0·1835 Grm. davon 0·0605 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 10·62% Na.

Beim Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure zerfallen die Krystalle dieser Natriumbisulfitverbindung in ein weisses Pulver, indem die beiden Moleküle Krystallwasser entweichen: 0·326 Grm. verloren auf diese Weise in 12 Stunden 0·0555 Grm. H_2O; durch weitere sechs Stunden fand keine Gewichtsabnahme mehr statt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Wasser	17·02	16·47.

Wird die krystallwasserhältige Natriumbisulfitverbindung aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man ein weisses Pulver von der Zusammensetzung:

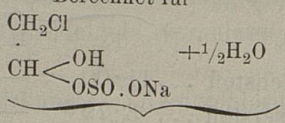


Es lieferten nämlich:

I. 0·145 Grm. Substanz nach Carius oxydirt 0·1065 Grm. AgCl und 0·175 Grm. $BaSO_4$.

II. 0·090 Grm. Substanz gaben 0·0335 Grm. Na_2SO_4.

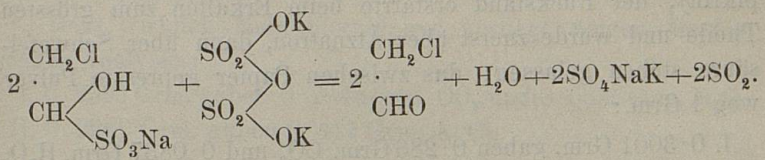
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 
	I	II	
Chlor	18·06	—	18·53
Schwefel	16·55	—	16·71
Natrium	—	12·00	12·01

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass sich das Hydrat des Monochloraldehyds gegen Natriumbisulfit gerade so wie ein Aldehyd verhält, oder, anders gesagt, dass die chemische Verwandtschaft des Natriumbisulfits zu den beiden Molekülen Monochloraldehyd dieselbe Zerlegung des Hydrats wie die Wärme bewirkt.

Zur Zerlegung der Natriumbisulfitverbindung in ihre Componenten wurden verschiedene Agentien versucht. Beim Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat entwickelte sich wohl Kohlensäure, aber kein Monochloraldehyd; vielmehr ging bei der Destillation beinahe nur Wasser über und im Rückstand blieb neben Natriumchlorid und Natriumsulfit eine gummiartige, in kochendem Alkohol unlösliche Masse. Wahrscheinlich ist (analog dem Chloral) das Chloratom des Monochloraldehyds durch die Gruppe SO_3Na ersetzt worden. Ferner wurde die Zerlegung mittelst Borsäure, Benzoësäure und ätherischem Chlorwasserstoff versucht, jedoch ohne befriedigendes Resultat; endlich ist sie

durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat gelungen. Die Umsetzung findet statt nach der Gleichung:



40 Grm. der durch 24stündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure entwässerten Natriumbisulfitverbindung wurden mit 42 Grm. $S_2O_7K_2$ innig verrieben und in einer Retorte erhitzt; die Temperatur des Paraffinbades wurde langsam bis 200° steigen gelassen und nach drei Stunden war die Operation beendet, d. h. die Destillation hörte auf und der Rückstand begann sich zu schwärzen. Das dickliche Destillat[1] wog 19 Grm., hatte den Geruch des Monochloraldehyds und war vollständig löslich in Wasser. Zur Entfernung des Schwefeldioxyds wurde durch die erwärmte Flüssigkeit ein Strom trockenen Kohlendioxyds streichen gelassen, hierauf in Äther gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und sorgfältig ausfractionirt: als flüchtigere Fraction wurde der zugesetzte Äther erhalten, als höhere (von 86—88°) eine dicke Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen in eine weisse Krystallmasse von Monochloraldehydhydrat verwandelte.

Oxydation des Hydrats mittelst Salpetersäure.

Das Hydrat des Monochloraldehyds oxydirt sich an der Luft, entgegen der Angabe Glinsky's weder im trockenen Zustande, noch in wässeriger Lösung, leicht aber in Berührung mit concentrirter Salpetersäure.

2 Grm. Monochloraldehydhydrats wurden in 6 Grm. concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei starke Temperaturerniedrigung eintrat und sich keine rothen Dämpfe entwickelten. Nachdem das Gemisch im zerstreuten Sonnenlichte eine Stunde ruhig gestanden, trat plötzlich stürmisches Aufkochen ein, begleitet von massenhafter Entwicklung rother Dämpfe; im Dunkeln liess die Reaction

---

[1] Ohne Zweifel wäre dasselbe beim Hineinwerfen eines Krystalles des Hydrats erstarrt.

sofort nach. Nach sechs Tagen wurde bis 140° (Thermometer im Dampf) abdestillirt (im Destillat waren einige Tropfen Chlorpikrin); der Rückstand erstarrte beim Erkalten zum grössten Theile und wurde zuerst über Ätznatron, dann über Schwefelsäure stehen gelassen; das zwischen Papier gepresste Pulver wog 1 Grm.:

I. 0·3001 Grm. gaben 0·283 Grm. CO_2 und 0·0837 Grm. H_2O.
II. 0·2928 Grm. gaben 0·4458 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $CH_2Cl.COOH$
	I	II	
Kohlenstoff	25·72	—	25·396
Wasserstoff	3·098	—	3·174
Chlor	—	37·53	37·566
Sauerstoff	—	—	33·864
			100·000.

Das Oxydationsproduct des Monochloraldehydhydrats ist demnach Monochloressigsäure, die ausserdem am Schmelzpunkt 62° (corr.), Geruch und am Zerfliessen an feuchter Luft erkannt wurde.

Gewinnung von Monochloraldehyd aus dem Hydrat.

Die Umwandlung des Hydrats in wasserfreies Monochloraldehyd bildet einen Theil des im Obigen durchgeführten Beweises für die Natur des ersteren. Wie dort angedeutet, entzieht Chlorcalcium dem Dampfe des Hydrats Wasser und hinterlässt Monochloraldehyd. Es ist wesentlich, dass der Dampf des Hydrats mit Chlorcalcium behandelt wird; erhitzt man das Hydrat mit Chlorcalcium im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100°, so zerfliesst ebenfalls das Chlorcalcium, es entsteht aber ein in Wasser unlösliches, hochsiedendes Product.

Ich leitete den Dampf des Hydrats sehr langsam durch ein nahezu horizontal liegendes, mit Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums erfülltes Glasrohr, das mit Hilfe eines darüber geschobenen Mantelrohres durch Wasserdampf auf 100° erhitzt wurde. Das Destillat wurde in einer kalt gehaltenen Vorlage

aufgefangen. Diese Operation musste aber wiederholt mit frischem Chlorcalcium vorgenommen werden, um auch nur mässige Quantitäten Monochloraldehyds zu erhalten.[1]

Dass wirklich Monochloraldehyd vorliegt, zeigen die folgenden Analysen:

I. 0·2391 Grm. gaben 0·2648 Grm. CO_2 und 0·0835 Grm. H_2O.

II. 0.2266 Grm. gaben 0·411 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $CH_2Cl.CHO$
	I	II	
Kohlenstoff	30·19	—	30·57
Wasserstoff	3·88	—	3·82
Chlor	—	44·88	45·23
Sauerstoff	—	—	20·38
			100·00.

Frisch dargestellt, ist das Monochloraldehyd eine leichtbewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von äusserst scharfem Geruch, die bei 85—85·5° (corr.) bei dem auf 0° red. Bar. 748 Mm. siedet.

Wird Wasser zugesetzt, so bildet sich unter starker Erwärmung das Hydrat: die klare Flüssigkeit wird dicklich und erstarrt entweder sofort, oder falls ein Überschuss von Wasser zugesetzt worden war, nach theilweiser Verdunstung durch einen darüber geleiteten Strom von trockenem Kohlendioxyd.

Amorphes Polymeres des Monochloraldehyds.

Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasgefässen verwandelt sich das Monochloraldehyd in eine amorphe, porzellanartige Masse. Diese Umwandlung beginnt zuweilen schon einige Minuten nach der Destillation unter starker Erwärmung und

[1] Es ist nicht nothwendig, reines Hydrat zu verwenden. Man kann auch das Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal oder die Mutterlauge der Krystalle des reinen Hydrats auf Monochloraldehyd verarbeiten, weil das Monochloracetal bei der langsamen Destillation im Rückstande bleibt, der Alkohol aber ebenso wie das Wasser vom Chlorcalcium zurückgehalten wird.

Verdickung; alsbald scheiden sich Flocken ab, die sich fortwährend vermehren, so dass schliesslich das Ganze zu einer steinharten Masse wird. Höchst wahrscheinlich gibt zu dieser scheinbar freiwilligen Polymerisation eine Spur eines fremden Körpers (vielleicht Chlorwasserstoff) den Anstoss. Das auf dem eben beschriebenen Wege erhaltene Monochloraldehyd erstarrt zumeist langsamer, als das in später zu beschreibender Weise durch Erhitzen eines Polymeren gewonnene. Ein noch beständigeres Monochloraldehyd erhält man, wenn man seinen Dampf über entwässerten Kupfervitriol bei 90° leitet, wahrscheinlich desshalb, weil der Chlorwasserstoff, der vielleicht bei der Destillation frei wird, entzogen wird.

Das amorphe Polymere ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, ebenso in Alkohol, Äther, Chloroform, und riecht schwach nach Monochloraldehyd.

I. 0·1805 Grm. einer mit Äther gewaschenen Substanz gaben 0·2046 Grm. CO_2 und 0·0669 Grm. H_2O.

II. 0·2279 Grm. gaben 0·4122 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CH_2Cl.CHO)_m$
	I	II	
Kohlenstoff	30·91	—	30·57
Wasserstoff	4·09	—	3·82
Chlor	—	44·75	45·23
Sauerstoff	—	—	20·38
			100·00.

Wird das amorphe Polymere im einerseits offenen Capillarrohr erhitzt, so schmilzt es nicht, sondern verschwindet von 100° an nach und nach, während sich im kalten Theile des Röhrchens eine Flüssigkeit ansammelt, die nach einiger Zeit wieder amorph erstarrt.

Die Dampfdichte wurde nach der von G. Goldschmiedt und G. Ciamician[1] modificirten V. Meyer'schen Verdrängungsmethode bestimmt:

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. X, 641.

I. Angewandte Substanz	0·0485 Grm.
Angewandtes Quecksilber	643·5 Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber	299·1 Grm.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	21°C.
Temperatur des Bades	202°C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	85 Mm.
Barometerstand, reducirt auf 0°	745 Mm.
II. und III. Angewandte Substanz	0·0392 Grm.
Angewandtes Quecksilber	642 Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber bis 205°	247·1 Grm.
bis 225°	276·7 Grm.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	21°C.
Temperatur des Bades	205 und 225°C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	83 und 85 Mm.
Barometerstand, reducirt auf 0°	747·9 Mm.

Aus diesen Daten findet man die Dampfdichte, auf Luft bezogen:

	Gefunden			Berechnet für $CH_2Cl.CHO$
	I	II	III	
bei 202°	2·86	—	—	2·77.
„ 205°	—	2·86	—	
„ 225°	—	—	2·68	

Es sei noch bemerkt, dass von 100 bis 200° das Quecksilber beständig, und zwar von 170° an immer langsamer ausfloss.

In höherer Temperatur verwandelt sich also das amorphe Polymere wieder in Monochloraldehyd, welchen Umstand man zur Reindarstellung von Monochloraldehyd benutzen könnte.

Krystallisirtes Polymeres des Monochloraldehyds.

Wenn man das Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal (unreines Hydrat des Monochloraldehyds) mit Eis und Kochsalz abkühlt, nach und nach das halbe Volum gekühlter, concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln zusetzt, so löst sich anfangs die Schwefelsäure, dann aber ensteht eine Trübung und es scheidet sich oben ein dickes Öl aus, das

nach mehrstündigem Stehen in der Kältemischung zu einer compacten Krystallmasse erstarrt; die untere, schwach gelb gefärbte Schicht besteht zumeist aus Schwefelsäure und wird entfernt; der Krystallbrei wird zuerst mit Eiswasser, hierauf mit kleinen Mengen kalten Alkohols gewaschen, um ein klebriges Öl zu entfernen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, zwischen Papier gepresst und einige Stunden über Schwefelsäure stehen gelassen.

I. 0·352 Grm. einer auf diese Weise bereiteten Substanz gaben 0·3985 Grm. CO_2 und 0·123 Grm. H_2O.

II. 0·3823 Grm. derselben Substanz gaben 0·6992 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(CH_2Cl.CHO)n$
	I	II	
Kohlenstoff	30·88	—	30·57
Wasserstoff	3·89	—	3·82
Chlor	—	45·22	45·22
Sauerstoff	—	—	—

Das krystallisirte Polymere des Monochloraldehyds ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und in heissem Alkohol.

Herr Professor V. v. Lang war auch diesmal so freundlich, die aus ätherischer Lösung erhaltenen Krystalle zu messen und mir hierüber mitzutheilen:

Krystallsystem: Rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 1·5093 : 1 : 0·9407$.

Die durch das Vorherrschen der Flächen (101) und (100) nadelförmigen Krystalle sind durch die Flächen (011), (111) und (211) zugeschärft. Diese Flächen sind aber immer abgerundet, so dass sie nicht genau gemessen werden konnten, daher das Krystallsystem auch nicht mit absoluter Sicherheit bestimmt werden konnte.

Der Schmelzpunkt dieses Polymeren liegt bei 87—87·5° (corr.); beim Destilliren verwandelt es sich in Monochloraldehyd.

Dampfdichte nach dem obigen Verfahren:

Angewandte Substanz	0·0766 Grm.
Angewandtes Quecksilber	643 Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber	508·6 Grm.
Anfangstemperatur des Quecksilbers	20° C.
Temperatur des Bades	245° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	93 Mm.
Barometerstand, reducirt auf 0°	744 Mm.

Dampfdichte, bezogen auf Luft:

	Gefunden	Berechnet für $CH_2Cl.CHO$
Bei 245° und 833 Mm. Druck	2·98	2·77.

Bis 210° verdampfte nichts von der Substanz; bis 230° floss das Quecksilber sehr langsam aus, etwas schneller bei 245°; doch dauerte es auch bei dieser Temperatur zwei Stunden, bis kein Quecksilber mehr ausfloss, d. h. bis die Arbeit der Zerlegung des Polymeren geleistet war. Nach dem Erkalten roch der Kugelinhalt nach Monochloraldehyd und war nur mässig gefärbt.

Da bei Atmosphärendruck bis 210° überhaupt keine Vergasung eintritt, hoffte ich durch Erhitzen der Substanz in der Barometerleere den Siedepunkt des unzersetzten Polymeren unter die Zerfallstemperatur herabdrücken zu können. Ich bestimmte desshalb die Dampfdichte auch nach A. W. Hofmann's Methode (mit Anilindampf):

Angewandte Substanz	0·0467 Grm.
Volum des Dampfes	125·89 CC.
Temperatur des Dampfes	181·5° C.
Temperatur der Luft	30° C.
Barometerstand, reducirt auf 0°	748·7 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule	698·5 Mm., wovon 198·5 Mm. im Mantelrohr.
Reducirter Druck	117·45 Mm.
Dauer des Verdampfens	20 Minuten.

Dampfdichte, bezogen auf Luft:

	Gefunden	Berechnet für $CH_2Cl.CHO$
Bei 181·5° u. 117·45 Mm. Druck	3·089	2·77.

Es hat also abermals Zerfall in Monochloraldehyd stattgefunden.

Vergleicht man die beiden Dampfdichtebestimmungen, so fällt auf, dass bei der ersten der Zerfall des Polymeren viel länger gedauert hat, als bei der zweiten. Es kommt hier eben ausser den beiden gewöhnlichen Factoren der Dissociation: „Temperatur und Zeit" auch ein dritter „der Druck" zur Geltung.

Was das praktisch beste Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von Monochloraldehyd betrifft, so verdient nach meinen bisherigen Erfahrungen die zweite Methode, die sich auf die Umwandlung des krystallisirten Polymeren in Monochloraldehyd stützt, den Vorzug vor der früher beschriebenen, die auf der Zerlegung des Hydrats beruht. Man gelangt nämlich leicht vom unreinen Hydrat zum reinen krystallisirten Polymeren, das man nur über freiem Feuer zu destilliren braucht, um reines Monochloraldehyd zu erhalten. Wenn man das Product sofort, und zwar bei höherer Temperatur (über 100°) verarbeitet, ist weiter keine Vorsicht nöthig, weil dann die Polymerisation nicht zur Geltung kommt. Will man aber das Monochloraldehyd für Reactionen bei niedriger Temperatur und durch längere Zeit verwenden, so leite man seinen Dampf über Kupfervitriolbimstein (bei 90°), auf welche Weise man ein wenigstens durch mehrere Tage unveränderliches Monochloraldehyd gewinnt.

Nachdem es mir zuerst gelungen ist, das Monochloraldehyd rein zu erhalten, glaube ich mir das Recht der weiteren Untersuchung wahren zu dürfen.

Schliesslich sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Lieben für die freundliche Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen Dank auszusprechen.

Über die Bestandtheile des Corallins.

(Schluss.)

Von Carl Zulkowsky.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1882.)

Aurin und Brom.

In meinen früheren Abhandlungen über das Corallin[1] habe ich angezeigt, dass ich die Einwirkung des Broms auf Aurin gründlicher zu studiren gedenke, nachdem vorläufige in dieser Richtung angestellte Versuche den Vorgang als einen complicirten erscheinen liessen und mit den Resultaten mehrerer Forscher nicht im Einklange standen.

Dale und Schorlemmer[2] führen an, dass reines Tetrabromaurin leicht auf folgende Weise erhalten werden könne, indem man zu einem Gemische von Eisessig mit überschüssigem Brom eine heiss gesättigte Lösung von Aurin in Eisessig giesst. Man soll eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, aus der sich erst nach einigen Stunden Krystalle ausscheiden, deren Menge einige Tage zunimmt.

Die Mutterlauge enthält angeblich neben freiem Brom und Bromwasserstoff nur eine sehr geringe Menge fester Substanz.

Die beiden Chemiker haben das erhaltene Product nicht vollständig untersucht, sondern nur den Bromgehalt bestimmt, der nun in der That mit dem berechneten übereinstimmt.

Ich habe bei allen meinen Versuchen wahrgenommen, dass die Bromirung des Aurins niemals so glatt verlief und es gelang mir niemals, den Process auf die Bildung einer einzigen Verbindung einzuschränken.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. und LXXXII. Bd. Liebigs Annalen, 202. Bd., p. 211.

[2] Liebigs Annalen. 196. Bd., p. 81.

Anfangs operirte ich in der Weise, dass ich Brom einer Eisessiglösung des Aurins zufügte, später wurde das umgekehrte Verfahren, wie es obige Chemiker angeben, eingeschlagen. Es wurden ausserdem die Concentrationsverhältnisse mannigfach abgeändert, die Flüssigkeiten gekühlt u. s. w., nichtsdestoweniger erhielt ich stets zwei Substanzen, von welchen die zuerst auskrystallisirte aus bronzefarbigen Krystallen bestand. Die zweite tritt später, bald in geringerer, bald in grösserer Menge auf, und besteht aus farblosen oder höchstens röthlich gefärbten schuppigen Krystallen.

Es ist sehr schwer, diese beiden Substanzen unvermischt zu erhalten, und eine Reinigung derselben ist theils in Folge leichter Zersetzbarkeit, theils wegen deren Schwerlöslichkeit kaum möglich.

Das beste Mittel, diese Substanzen möglichst unvermischt zu erhalten, besteht darin, keine concentrirten Lösungen anzuwenden und die Krystallisation in mehrere Fractionen zu scheiden.

Die erste ergibt nun das gefärbte und die letzte Fraction das ungefärbte Präparat so rein als dies unter diesen Umständen überhaupt möglich ist.

Die chemische Zusammensetzung der Krystalle erster Fraction entsprach niemals dem erhofften Tetrabromaurin und zeigte bei Präparaten verschiedener Abstammung solche Differenzen, dass an der Reinheit derselben gezweifelt werden musste.

So z. B. lieferte die Analyse dreier im Vacuum bei Zimmertemperatur getrockneter Präparate folgende Ergebnisse:

	a	b	c	Die Formel $C_{19}H_{10}Br_4O_3$ verlangt
C ...	28·52	28·04	28·26	37·62
H ...	1·36	1·45	1·55	1·65
Br ..	64·27	62·54	63·75	52·80.

Wie man sieht, ist der Bromgehalt weit höher als der des Tetrabromaurins und es haben auch Dale und Schorlemmer solche höher bromirte Producte erhalten, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

Um eine bessere Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung zu erzielen, versuchte ich diese Bromver-

bindung durch Umkrystallisiren zu reinigen, worauf ich jedoch sehr bald verzichten musste.

Es fehlt zur Zeit an einem für dieselbe indifferenten Lösungsmittel, denn Eisessig, Wasser und Alkohol wirken chemisch ein. Schon die Bromirung wird durch die gleichzeitige Einwirkung der Essigsäure, des Wassers der Letzteren und des gebildeten Bromwasserstoffs stark beeinflusst. Behandelt man die Verbindung mit heissem Alkohol, so löst sich dieselbe mit gelber Farbe aber in höchst geringer Menge auf. Versucht man diesen Körper in kochendem Eisessig zu lösen, in welchem derselbe bei weitem löslicher ist, so erscheint die Flüssigkeit anfänglich roth, wird aber während des Erhitzens auffallend licht, was offenbar auf eine Zersetzung hindeutet. In der That erhielt ich beim Stehen der Eisessiglösung nicht mehr die ursprünglichen, sondern farblose Krystalle, die allem Anscheine nach denjenigen Körper darstellen, der bei der Bromirung des Aurins später auskrystallisirt.

Das Verhalten der bronzefarbigen Bromverbindung spricht dafür, dass dieselbe ein Bromhydrat des Bromaurins sei. Erhitzt man nämlich dieselbe im Vacuum bei 100° C., so nimmt dieselbe fortwährend am Gewichte ab, wobei sich beim Öffnen des Trockenapparates ein deutlicher Geruch nach Bromwasserstoff wahrnehmen lässt. Bei der Temperatur des siedenden Fuselöles erfolgt die Gewichtsabnahme rascher und wird schliesslich constant. Das Maximum des Gewichtsverlustes entsprach bei zwei Versuchen 13·01 und 12·79%.

Dale und Schorlemmer machten die Beobachtung, dass Aurin mit Säuren salzartige Verbindungen liefere und dass unter Anderem das Chlorhydrat Salzsäure an Wasser abzugeben vermag. Ich habe diese Beobachtung auch beim Methylaurin und den durch Bromirung der beiden Aurine erhaltenen Producten gemacht.

Obige Bromverbindung wurde daher auf dem Filter mit kochendem Wasser behandelt, wobei Bromwasserstoff in das Waschwasser überging. Das Filtrat zeigte eine gelbe Färbung, so lange die Zersetzung währte; war der Rückstand erschöpft, so nahm das Waschwasser eine blassrothviolette Färbung an.

Auf diese Weise liess sich der Bromverbindung 12·04% Bromwasserstoff entziehen.

Diese Versuche wurden durch die Analyse der vom Bromwasserstoff befreiten Rückstände vervollständigt, welche folgende Zahlen ergab:

	C	H	Br
Erhitzter Rückstand	31·50	1·15	62·60
Gewaschener Rückstand.	31·09	1·39	60·64
„ „ .	31·64	1·29	58·95.

Die Resultate dieser Analyse zeigen leider zu wenig Übereinstimmung und lassen keine verlässliche Deutung zu.

Wenn man das gewaschene Präparat mit Weingeist wiederholt auskocht, so nimmt derselbe anfänglich eine gelbe Färbung an, die späteren Auszüge aber erscheinen rothviolett. Eine solche mit Weingeist ausgekochte Substanz ergab eine constante Zusammensetzung, so dass die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines einzigen chemischen Individuums vorlag.

Die Elementaranalyse derselben ergab bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung:

	a	b
C.....	32·87	32·40
H.....	1·99	1·86
Br	56·10	56·11.

Die Veränderungen, die das ursprüngliche Bromproduct durch Erhitzung, durch Behandlung mit heissem Wasser und heissem Weingeist erleidet, bestehen sonach in einer Entziehung von Brom als Bromwasserstoff; aber wenn ein wasserhaltiges Medium hiebei im Spiele ist, so werden, allem Anscheine nach, gleichzeitig die Elemente des Wassers aufgenommen. Berechnet man für die im Vorhergehenden angeführten Präparate die Mengen von Wasserstoff, Brom und Sauerstoff auf 100 Theile Kohlenstoff, so resultiren folgende Zahlen:

	H	Br	O
Erhitzter Rückstand	3·65	198·7	15·1
Mit heissem Wassser gewaschen; als Mittel.....	4·27	190·6	23·9
Mit Weingeist ausgekocht; als Mittel..	5·89	171·9	28·8.

Daraus ergibt sich ganz deutlich die Zunahme an Wasserstoff und Sauerstoff.

Aus allen diesen Thatsachen scheint hervorzugehen, dass bei der Bromirung des Aurins zunächst ein Bromderivat resultirt, welches ein bromwasserstoffsaures Salz darstellt, dessen chemische Zusammensetzung wohl noch zweifelhaft ist, sich jedoch am meisten der Formel $C_{19}H_{10}Br_4O_3$, 2HBr nähert, wie dies aus folgender Zusammenstellung erhellt.

Die mittlere Zusammensetzung der Eingangs erwähnten und mit a, b und c bezeichneten Präparate ist folgende:

		Die Formel $B_{19}H_{10}Br_4O_3$, 2HBr verlangt
C	28·27	29·68
H	1·45	1·56
Br.....	62·50	62·50.

Diejenige Substanz, welche aus diesem Präparate durch Behandlung mit kochendem Wasser und kochendem Weingeist hervorgeht, zeigte eine Zusammensetzung, welche mit der Formel $C_{19}H_{10}Br_4O_3$, HBr, H_2O sehr gut übereinstimmt. Die gut übereinstimmenden Analysen zweier Präparate ergaben nach dem Vorhergehenden im Durchschnitt:

		$C_{19}H_{10}Br_4O_3$, HBr, H_2O verlangt
C	32·63	32·34
H	1·92	1·84
Br.....	56·10	56·73.

Diese Formeln sind selbstverständlich keine endgiltigen sondern nur ein beiläufiger Ausdruck der vorhin angeführten Thatsachen, welche ausserdem den Umstand berücksichtigen, dass nach den bisherigen Arbeiten in den Triphenylmethan-Abkömmlingen nur vier Atome Wasserstoff durch Brom ersetzbar seien; wodurch das fünfte Bromaton als Bromwasserstoff angeführt erscheint.

Wird das bromwasserstoffsaure Salz des Bromaurins im Alkohol vertheilt und etwas Ätzkali zugesetzt, so löst sich Ersteres sofort mit fuchsinrother Farbe zu einer ganz klaren Flüssigkeit, die jedoch sehr bald trübe wird und Krystalle in grosser Menge absetzt. Dieselben stellen im getrockneten Zustande

ein bronzefarbiges Pulver dar, das sich im Wasser sehr leicht mit violetter Farbe löst und eine Kaliumverbindung des Bromaurins darstellt.

Die Entstehung einer solchen salzartigen Verbindung erinnert an das Tetrabromfluoresceïn, welches mit Alkalien ebenfalls Verbindungen liefert.

Die Elementaranalyse obigen Kalisalzes ergab keine solche Übereinstimmung, die zur Aufstellung einer Formel berechtigt; es bleibt daher die Zusammensetzung dieser Verbindung einstweilen in Frage gestellt.[1]

Der zweite und zwar farblose Körper, der bei der Bromirung des Aurins gebildet wird und in den späteren Fractionen der Krystallisation auftritt, besitzt folgende Eigenschaften:

Er ist im Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol mit blassgrüner Farbe. Heisses Wasser entzieht demselben keinen Bromwasserstoff.

Die Elementaranalyse zweier Präparate verschiedener Abstammung gaben folgende, sehr gut übereinstimmende Resultate:

	a		b		$B_{21}H_{14}B_6O_6$ verlangt
C.....	29·59	—	29·38	— 29·64	— 29·92
H	1·60		1·69	1·64	1·66
Br.....	58·00	—	57·60		57·00.

Der höhere Kohlenstoffgehalt lässt vermuthen, dass sich an seiner Bildung auch die Essigsäure betheiligt, wie dies ausserdem auch folgende Gleichungen erweisen:

$$C_{21}H_{14}Br_6O_6 - C_2H_4O_2 = C_{19}H_8Br_6O_3 + H_2O$$

oder

$$C_{21}H_{14}Br_6O_6 - C_2H_2Br_2O_2 = C_{19}H_{10}Br_4O_3 + H_2O.$$

---

[1] Bei dieser Gelegenheit muss hervorgehoben werden, dass der Misserfolg in der Erzielung reinerer Präparate aus dem durch Bromirung des Aurins erhaltenen Rohproducte nicht allein in dem hiebei stattfindenden complicirten Vorgange, sondern auch in dem Mangel an Material liegt. Reines Aurin ist kein käufliches Product und dessen Darstellung noch immer so schwierig und zeitraubend, dass die Benützung grösserer und mehr Erfolg versprechender Mengen unthunlich war.

Methylaurin und Brom.

Die Bromirung des Methylaurins verläuft seltsamerweise so glatt, dass man weder über den Vorgang, noch über die Zusammensetzung der erhaltenen Producte im Zweifel sein kann. Man verfährt hiebei am besten in folgender Weise:

Man löst das Methylaurin in kochendem Eisessig in solcher Menge auf, dass diese Lösung beim Abkühlen keine Krystalle abscheidet. Ferner werden auf je ein Theil Methylaurin etwas mehr als zwei Theile Brom in Eisessig gelöst und in diese Flüssigkeit die völlig abgekühlte Lösung des Methylaurins gegossen, wobei eine Erhitzung durch Einstellung des Kolbens in kaltes Wasser hintanzuhalten ist. Die so erhaltene Flüssigkeit wird in eine Krystallisirschale gebracht und mit einem Uhrglase bedeckt gehalten, damit das noch freie Brom vor Beendigung dieses Processes nicht entweichen könne. Nach kurzer Zeit setzen sich in der Schale sehr schöne messingglänzende und ziemlich grosse Krystalle an, deren Menge der theoretisch berechneten sehr nahe kommt. In 1—2 Tagen können dieselben abfiltrirt und mit Eisessig gewaschen werden. Die Mutterlauge scheidet beim weiteren Stehen sehr wenig Krystalle ab und diese sind ebenfalls mit farblosen, schuppigen Krystallen durchsetzt, wie dies namentlich bei Aurin vorzukommen pflegt. Wenn man grössere Concentrationen anwendet und die Abkühlung bei der Bromirung unterlässt, so ist das im Anfange erhaltene Product entweder mit unverändertem Methylaurin oder mit den farblosen Krystallen vermischt. Das nach obiger Weise erhaltene Bromderivat ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber durch heisses Wasser zersetzt, indem es demselben Bromwasserstoff entzieht. In Alkohol ist es sehr schwer löslich und diese Lösung besitzt eine bräunlichgelbe Farbe.

Das mit heissem Wasser bis zur Erschöpfung des Bromwasserstoffs gewaschene Präparat löst sich in Weingeist mit violetter Farbe. In Ätzkali löst sich dasselbe mit fuchsinrother Färbung und stimmt somit in allen diesen Eigenschaften mit dem aus Aurin erhaltenen Bromproducte überein.

Die Elementaranalyse mehrerer bei Zimmertemperatur im Vacuum getrockneter Präparate verschiedener Abstammung hat stets die gleiche Zusammensetzung ergeben, und zwar:

	a		b		c	$C_{20}H_{15}Br_5O_4$ verlangt
C	33·12—	33·80—	34·23—	34·23—	33·01	33·38
H	2·13—	2·05—	2·04—	2·08—	2·14	2·10
Br	55·26				56·20	55·63.

Nachdem das Verhalten dieser Verbindung zu heissem Wasser dieselbe als ein Bromhydrat erkennen lässt, so ist man zur Annahme der Formel

$$C_{20}H_{12}Br_4O_3, HBr, H_2O$$

berechtigt.

Es ist einigermassen befremdend, dass dieser Körper Wasser enthält und es entsteht die Frage, woher dasselbe stammen mag. Die beste Erklärung hiefür liegt in dem Umstande, dass das Methylaurin ein Molecül Wasser enthält und sich schon dadurch vom Aurin wesentlich unterscheidet. Ausserdem enthält ja der gewöhnliche Eisessig immer etwas Wasser.

Die Elementaranalyse der mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Bromwasserstoffreaction behandelten und bei Zimmertemperatur im Vacuum getrockneten Verbindung lieferte bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung folgende Zahlen:

	a		b	$C_{20}H_{12}Br_4O_3$ verlangt
C	39·67—	39·64 —	38·36	38·71
H	2·18—	2·20 —	1·89	1·94
Br	49·98—		51·85	51·61.

Stimmen die Zahlen auch untereinander nicht so gut überein, so kann diese Verbindung doch nur als Tetrabrommethylaurin angesehen werden.

Das Bromhydrat des Tetrabrommethylaurins hat mit der analogen Verbindung des Aurins auch die Eigenschaft gemein: mit Ätzkali in alkoholischer Lösung ein Kaliumsalz zu bilden, welches mit Leichtigkeit in ganz deutlichen, metallglänzenden Krystallen herausfällt und im Wasser mit violetter Farbe löslich ist.

Es gelang mir indess nicht, diesen Körper in hinlänglich reinem Zustande darzustellen.

Methylaurin und Ätzkali.

Bekanntlich haben Caro und Gräbe durch Erhitzen des Aurins mit Wasser bei 220—250° C. Dioxybenzophenon erhalten,[1] eine Substanz, welche Liebermann unter gleichen Verhältnissen aus Rosanilin, ferner Baeyer und Burkhardt aus Phenolphtaleïn durch Schmelzen mit Ätzkali erhielten.[2]

Bei Phenolphtaleïn verläuft die Reaction so glatt, dass sich Baeyer und Burkhardt bestimmt fanden, derselben ein grosses Gewicht in der Beurtheilung der Constitution dieses Körpers beizulegen.

Zu den wesentlichsten Reactionen des Dioxybenzophenons wird von den Letztgenannten unter Anderem auch angeführt, dass sich dasselbe, mit Kali bei hoher Temperatur geschmolzen, in Kohlensäure und Phenol nach folgender Gleichung zersetze:

$$CO \begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{cases} + H_2O = CO_2 + 2C_6H_5 \cdot OH.$$

Ich habe schon gegen Ende der sechziger Jahre Corallin mit Ätzkali geschmolzen in der Meinung, irgend welche Aufschlüsse über die Natur dieser Substanz zu erhalten. Bei der Zersetzung der Kalischmelze mit Schwefelsäure machte sich das Auftreten von Phenol bemerkbar und aus der wässerigen Lösung konnte mittelst Äther nur eine einzige, krystallinische Substanz ausgezogen werden, die sich als Paraoxybenzoesäure erwies.[3]

Dass sich bei den damaligen Versuchen kein Dioxybenzophenon ergab, mag in der Anwendung einer höheren Schmelztemperatur zu suchen sein; dann aber ist die Bildung der Paraoxybenzoesäure nur durch die Annahme zu erklären, dass das Dioxybenzophenon bei höherer Temperatur nicht sofort in Kohlensäure und Phenol zerfalle, sondern diese Zersetzung durch die Zwischenstufe der Paraoxybenzoesäure hindurchgehe.

Ein anderer Punkt, der noch einer Aufklärung bedurfte, ergibt sich aus den Arbeiten Liebermanns. Derselbe hat

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878, p. 1348.

[2] Liebigs Annalen, Bd. 202, p. 126.

[3] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877, p. 463.

Fuchsin, also unzweifelhaft ein Gemisch der beiden homologen Rosanilinsalze, mit Wasser unter Druck erhitzt und hiedurch einen Körper erhalten, von welchem man vermuthen konnte, dass er ein Gemisch von Dioxybenzophenon und dem nächst höheren Homologen darstellen sollte.

Liebermann, hierauf aufmerksam gemacht, wies jedoch nach, dass die von ihm erhaltene Substanz schwerlich ein Gemisch gewesen sei, nachdem deren chemische Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften nur für die des Dioxybenzophenons sprechen, und erklärt diese Thatsache dadurch, dass die Zersetzung des Rosanilins ja auch unter Abspaltung von Kresol nach folgender Gleichung erfolgen könnte.[1]

$$C_{20}H_{19}N_3 + 4H_2O = CO\begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{cases} + C_7H_7 \cdot OH + 3NH_3.$$

Nachdem diese Art der Spaltung bei Aurin von Caro und Gräbe bereits durchgeführt erscheint, so glaubte ich das Methylaurin in seinem Verhalten zu schmelzendem Ätzkali und hocherhitztem Wasser prüfen zu sollen.

Schmelzversuche.

Nachdem das käufliche Corallin ausser Aurin auch Methylaurin enthält und meine früheren Schmelzversuche mit dem Rohproducte nur Paraoxybenzoesäure und keine Kresotinsäure ergaben, so habe ich bei den mit Methylaurin vorzunehmenden Schmelzversuchen keine Kresotinsäure erwartet, doch war ich auf das Auftreten von Dioxybenzophenon gefasst.

Die Schmelzoperation wurde mit Portionen von 10 Grm. Methylaurin und 50 Grm. Ätzkali vorgenommen und hiezu eine grössere halbkugelförmige Silberschale verwendet. Das Ätzkali wurde in wenig Wasser gelöst, das Methylaurin in der Kalilösung unter Erwärmung gelöst und die Erhitzung unter fortwährendem Umrühren fortgesetzt, bis die Anfangs trocken und bröcklig gewordene Masse weich und schliesslich flüssig wurde. Die Schmelze, welche Anfangs violettroth erscheint, wird gegen das Ende der Reaction gelb und in diesem Zeitpunkte wird ein

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878, p. 1434.

erbsengrosses Stück der Schmelze in Wasser geworfen. Sobald die Lösung nicht mehr karminroth, sondern nur rosa oder orange erscheint, ist die Reaction zu Ende und der Schmelzversuch sofort einzustellen.

Später gemachte Erfahrungen haben mich belehrt, dass es zweckmässiger sei, die Schmelzoperation, wenn sie sich der Gare nähert, zu unterbrechen und unter neuerlichem Wasserzusatze zu wiederholen. Nachdem man den Versuch zwei Mal unterbrochen, wird die Schmelzung das dritte Mal bis zu Ende geführt. Ohne Einhaltung dieses Kunstgriffes erscheint das Gemisch viel zu trocken, lässt sich sehr schwer durchrühren und eine Überhitzung kaum vermeiden. Durch Wiederholung des Schmelzprocesses bekömmt die Schmelze schliesslich eine salbenartige Beschaffenheit, lässt sich leicht umrühren und deren Überhitzung vermeiden.

Die so erhaltene Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt. Hiebei scheidet sich eine kleine Menge eines harzigen Körpers und viel Kaliumsulfat aus, welche nach völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Das Filtrat wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt. Hiebei resultirt eine nach Phenol riechende, dickliche Flüssigkeit, welche, in ein Krystallisirgefäss gegossen, alsbald zu einem bräunlichgelben Krystallbreie erstarrt.

Die Reinigung dieser Krystallmasse war etwas schwierig; sie gelang noch am besten in der Weise, dass man dieselbe in heissem Wasser löste und so lange kochte, bis der Geruch nach Phenol und sonstigen flüchtigen Substanzen grösstentheils verschwand. Dann wurde die Flüssigkeit mit etwas Bleiessig versetzt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, wodurch der Bleiniederschlag eine rothe Substanz in solcher Menge herausfällt, dass derselbe anstatt braun fast roth erscheint. Die letzte Reinigung wurde mit aschenfreier Thierkohle vorgenommen.

Trotz allen diesen Behandlungen blieb die Flüssigkeit stark gelb und enthielt noch einen harzigen Stoff, welcher sehr geneigt war, in einem gewissen Stadium der Krystallisation herauszufallen.

Die so gereinigte Flüssigkeit setzte sehr leicht Krystalle an, welche durch oftmaliges Umkrystallisiren gereiniget werden mussten.

Das gereinigte Präparat bestand aus fast weissen monoklinen Krystallen, deren Schmelzpunkt zwischen 200—205° C. lag. Es liess sich ziemlich leicht ohne Zersetzung sublimiren und deren wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Beim Erhitzen bis zu 100° C. verlor dasselbe 11·2% Wasser. Das getrocknete Präparat enthielt:

		Berechnet für $C_7H_6O_3$
C.....	61·35	60·87
H	4.01	4·35.

Die genannten Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung weisen auf Paraoxybenzoesäure hin, trotzdem wurde noch ein Silbersalz dargestellt und dieses untersucht. Dasselbe bestand aus dicken Nadeln, welche 6·54% Krystallwasser und 44·2% Silber enthielten.

Die Formel $C_7H_5AgO_3 + aq$ verlangt nahezu die gleiche Menge, nämlich: 6·5% Wasser und 44·08% Silber. Das Schmelzen des Methylaurins ergab demnach kein Phenon, keine Oxytoluylsäure, sondern Paraoxybenzoesäure, und es steht daher dieses Resultat mit den ersten Schmelzversuchen, die ich mit Corallin vornahm, im Einklange. Dass ein mit Phenolphtaleïn so verwandter Körper kein Phenon, sondern schon ein Spaltungsproduct desselben ergab, mag in der Natur desselben, vielleicht aber auch in der Art der Ausführung des Schmelzversuches gelegen sein.

Methylaurin und Wasser.

Da mir sehr daran gelegen war, die Spaltung des Methylaurins nur bis zur Bildung irgend eines Phenons zu treiben, so versuchte ich, dieselbe durch Erhitzung mit Wasser herbeizuführen.

Zu diesem Behufe habe ich gepulvertes Methylaurin in Portionen zu 2 Grm. und eine entsprechende Menge von Wasser in dickwandige Röhren eingeschmolzen und diese bis zu 240—250° C. so lange erhitzt, bis der Röhreninhalt eine lichtgelbe Flüssigkeit darstellte und das Methylaurin verschwand.

Die so erhaltene Flüssigkeit besass einen phenolartigen Geruch, wurde vorerst filtrirt und nachher so lange gekocht, bis derselbe fast verschwunden war. In Folge des hohen Druckes gibt das Glas an das Wasser kieselsaures Alkali ab, desshalb reagirt die Flüssigkeit stark alkalisch und liesse sich sehr schwer reinigen. Sie wurde daher mit Essigsäure sauer gemacht und mit Thierkohle längere Zeit gekocht. Aus dem hiebei erhaltenen Filtrate krystallisirten entweder tafelförmige oder haarförmige Krystalle, die jedoch ein und denselben Körper darstellten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden dieselben gereinigt, doch gelang es nicht, sie völlig weiss zu erhalten.

Sie ergaben einen Schmelzpunkt von 208° C. und zeigten folgende Zusammensetzung:

		Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$
C.....	73·15 — 72·92	72·81
H.....	4·81 — 4·86	4·67.

Aus den angegebenen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung ergibt sich somit zweifellos, dass dieser Körper Dioxybenzophenon sei.

Damit stimmen wieder die Ergebnisse des Liebermann'schen Versuches überein, der aus gewöhnlichem Fuchsin auch nur diese Verbindung und kein Homologes erhielt.

Die bei der Erhitzung von Methylaurin mit Wasser bis 240° C. stattfindende Reaction erfolgt daher thatsächlich nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{16}O_3 + H_2O = \underset{\text{Dioxybenzophenon}}{C_{13}H_{10}O_3} + \underset{\text{Kresol.}}{C_7H_8O}$$

Corallinphtaleïn und Ätzkali.

Bei der von mir durchgeführten Untersuchung des Corallins habe ich bekanntlich einen Körper isolirt, der durch oxydirende Agentien, wie etwa mangansaures Natron, in einen amorphen Farbstoff übergeht, dessen Analyse dieselbe Zusammensetzung ergab, wie sie dem Phenolphtaleïn zukömmt. Aus letzterem Grunde, und weil dessen sonstige chemische Eigenschaften an

das Phenolphtaleïn erinnern, wurde dieser Körper einstweilen als Corallinphtaleïn bezeichnet, um dessen Abstammung und Ähnlichkeit anzudeuten.

Während das Phenolphtaleïn durch viele chemische Agentien eine äusserst glatte Zersetzung erfährt und hiedurch seine innere Natur preisgibt, ist dies bei dem Corallinphtaleïn gerade das Gegentheil. Dieser Körper ist merkwürdig widerstandsfähig, und die mit verschiedenen chemischen Agentien vorgenommenen Spaltungsversuche waren niemals geeignet, einen Aufschluss über dessen Constitution zu erhalten.

Ich versuchte unter Anderem Corallinphtaleïn mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bis 250° C. und selbst darüber zu erhitzen. Während die Aurine hiebei in glatter Weise Dioxybenzophenon liefern, konnte bei obigem Körper keine tiefer eingreifende Reaction constatirt werden. Derselbe verwandelte sich in eine braune pechartige Masse, an welcher keine bemerkenswerthen Eigenschaften zu erkennen waren. Einen besseren Erfolg ergaben Schmelzversuche mit Ätzkali, welche in derselben Art wie mit Methylaurin durchgeführt wurden. Das Corallinphtaleïn bedarf indess einer höheren Schmelztemperatur und längerer Schmelzdauer, um überhaupt angegriffen zu werden.

Die so erhaltene Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt, ohne dass sich hiebei wie sonst ein phenolartiger Geruch bemerkbar gemacht hätte. Es entstand hiebei ein reichlicher, harziger Niederschlag, der beim Erkalten einen amorphen, braunen, spröden Körper ohne bemerkenswerthen Eigenschaften darstellt. Aus der Lösung liess sich durch Ausschütteln mit Äther ein krystallinischer Körper ausziehen. Aus den ätherischen Auszügen wurde der Äther abdestillirt und die übrig gebliebene braune Flüssigkeit in eine Schale gebracht, in der sie sofort krystallinisch erstarrte. Der Krystallbrei wurde in kochendem Wasser gelöst und dessen Lösung soweit abgekühlt, bis sich ein Theil der beigemengten harzigen Substanzen abschied. Die rückständige Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, liess mit dem Schwefelblei einen weiteren Antheil fremder Stoffe fallen.

Durch diese Reinigung und das nachherige Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wurde eine Flüssigkeit

erhalten, welche noch immer gelb gefärbt war, doch schied dieselbe nach erfolgter Concentration ziemlich reine, nur fleischfarbig gefärbte Krystalle ab.

Dieselben wurden durch Umkrystallisiren gereinigt und zeigten folgende Eigenschaften:

Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid keine violette, sondern eine braune Färbung. Die Krystalle liessen sich ohne nennenswerthe Zersetzung sublimiren und schmolzen bei 210° C. Das Aussehen derselben liess Paraoxybenzoesäure vermuthen, was durch die Analyse derselben und einiger Salze bestätigt ward. Die Analyse des fraglichen Körpers ergab:

		Die Formel $C_7H_6O_3$ verlangt
C	61·11	60·87
H	4·45	4·35.

Die lufttrockenen Krystalle enthielten 11·75% Krystallwasser, das Barytsalz enthielt 33·34% Baryum, das Silbersalz 44·4 und 44·2% Silber. Die Theorie erfordert 11·47% Krystallwasser, 33·34% Baryum und 44·08% Silber.

Die Paraoxybenzoesäure und der harzige Körper sind die einzigen Zersetzungsproducte dieser Behandlung. Eine Abspaltung von Phenol oder phenolartigen Körpern konnte nicht wahrgenommen werden.

Die Ausbeute an Paraoxybenzoesäure ist sehr gering im Vergleiche zu derjenigen, welche aus Methylaurin erzielt wurde, dagegen tritt der harzige Stoff in sehr grosser Menge auf. Das Corallinphtaleïn erfährt demnach durch schmelzendes Alkali keine glatte Zersetzung und es sind die hiebei gewonnenen Resultate noch immer nicht geeignet, irgend welche ausreichende Aufschlüsse über die wahre Natur des Körpers zu ertheilen.

Untersuchung über die Natur des sogenannten oxydirten Aurins.

Bei meiner früheren Untersuchung des Corallins hat sich eine daraus gewonnene Substanz durch leichte Krystallisirbarkeit, durch eine aussergewöhnliche Zusammensetzung und eine auffallend leichte Zersetzbarkeit bemerkbar gemacht.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche immer genau den Formeln

$$C_{19}H_{16}O_6 \text{ oder } C_{19}H_{14}O_5, H_2O$$

entsprachen.

Diese Substanz wurde durch nascirenden Wasserstoff in Leukaurin übergeführt. Dasselbe erfolgte schon durch anhaltendes Kochen in verdünntem Weingeist.

Aus einer Lösung in Natriumbisulfit schied Salzsäure Aurinsulfit in kleinen Würfeln aus. Die weingeistige Lösung mit Salzsäure versetzt erstarrte unter Erwärmung zu einer Krystallmasse von salzsaurem Aurin.

Aus allen Reactionen, bei denen reducirende Substanzen in Anwendung kamen, schien der erste Angriff derselben stets in folgender Art zu verlaufen:

$$C_{19}H_{16}O_6 = C_{19}H_{14}O_3 + 2O + H_2O.$$

Derselbe verhielt sich ähnlich wie das Hydrat eines Hyperoxydes.

Viele in meinen früheren Abhandlungen angeführten Gründe bestärkten mich immer mehr in der Ansicht, dass diese Substanz durch Oxydation des Aurins gebildet werde, umsomehr, als meine Versuche die Thatsache ergaben, dass eine alkalische Lösung von Aurin den Sauerstoff der Luft völlig zu absorbiren vermag.[1]

Auch Gräbe und Caro machten die Beobachtung, dass „Rosolsäure" leicht durch Eisenchlorid oxydirt werden kann zu einer sauerstoffreicheren Verbindung, deren Zusammensetzung am besten der Formel $C_{20}H_{14}O_5$ entsprach.

Alles dies zusammengenommen bestimmte mich zu dem Entschlusse, die Darstellung dieses Körpers aus Aurin zu versuchen. Ich löste Aurin in Ätzkalilauge auf und setzte eine bestimmte Menge mangansaures Kali hinzu. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit schied Schwefelsäure einen zimmtbraunen Niederschlag ab, aus dessen weingeistiger Lösung die erhoffte Substanz thatsächlich herauskrystallisirte.[2]

---

1 Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXXII. Bd.

2 Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. Bd. Liebigs Annalen, 202. Bd., p. 194.

Schon damals fiel mir die ungünstige Wirkung eines Überschusses der Schwefelsäure als Fällungsmittel auf und machte ich die Wahrnehmung, dass in diesem Falle der Niederschlag beim Waschen auffallend schwindet.

Desshalb habe ich ausdrücklich angeführt, einen grösseren Überschuss von Schwefelsäure zu vermeiden.

Die Synthese des oxydirten Aurins hatte demnach zur Folge, dass ich bezüglich der Zusammensetzung desselben nicht mehr die geringsten Zweifel hegen konnte.

Dale und Schorlemmer hatten in letzterer Zeit die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass Aurin nicht nur schwachsaure Eigenschaften besitze, sondern eine scharf ausgesprochene Base sei.[1]

Diese zu spät erkannte Proteusnatur des Aurins ist zum grossen Theile daran Schuld, dass die „Rosolsäurefrage" so langer Zeit bedurfte, bis sie eine befriedigende Lösung fand. Wie oft mögen Salze des Aurins für dasselbe gehalten und analysirt worden sein!

Als ich, hierauf aufmerksam gemacht, auch das Chlorhydrat des Methylaurins darzustellen versuchte, fiel mir an derselben auf, dass die Salzsäure mit Leichtigkeit an heisses Wasser abgegeben werde.[2]

Dasselbe Verhalten zeigt übrigens auch salzsaures Aurin, und da das Aussehen des Letzteren dem oxydirten Aurin ziemlich ähnlich ist und bei der Reinigung des Corallins Salzsäure zur Anwendung kam, so lag der Gedanke nahe, ob dieser Körper nicht gar eine salzsaure Verbindung darstelle. In der That wurde sowohl das natürliche, als auch das künstlich erzeugte Product durch heisses Wasser zerlegt und in Aurin übergeführt, allein in dem Filtrat konnte keine Salzsäure nachgewiesen werden.

Weitere Tastversuche ergaben schliesslich, dass der fragliche Körper Aurinsulfat sei, welches, wie alle Salze des Aurins, das charakteristische Merkmal besitzt, sehr leicht zerlegbar zu sein und seine Säure schon an Wasser abzugeben.

---

[1] Liebigs Annalen, 196. Bd., p. 75.

[2] Sitzungsber. d. k. Akad., LXXVII. Bd. Liebigs Annalen, 194. Bd., p. 123.

Nunmehr ist auch die Entstehung dieses Körpers ziemlich klar. Bei der von mir angewendeten Trennung der Corallinbestandtheile[1] werden die Aurine schliesslich aus einer Lösung in Natriumdisulfit, durch Salzsäure in Form von Sulfiten herausgefällt.

Nachdem ich gefunden, dass diese Sulfite schon bei 100° C. das Schwefeldioxyd vollständig abgeben, so wurde das gefällte und getrocknete Product so lange bei 120° C. erhitzt, als noch Schwefeldioxyd zu riechen war. Wenn man in grösserem Massstabe arbeitet, so scheint nebenbei eine theilweise Oxydation der Aurinsulfite zu erfolgen, welche die Veranlassung der Bildung einer kleinen Menge von Aurinsulfat ist. Noch wahrscheinlicher ist es, dass diese Oxydation auf nassem Wege erfolge. Versucht man Aurinsulfit in kochendem Weingeist aufzulösen, so entweicht das Schwefeldioxyd in Strömen.

Wird Letzteres nicht völlig weggekocht, so findet ohne Zweifel eine Oxydation derselben zu Schwefelsäure statt, welche sodann die Bildung von Sulfat veranlasst.

Wenn also die Erhitzung der gefällten Sulfite nicht ausreichend gewesen wäre, so ist die Entstehung des Aurinsulfats auf die eine oder die andere Weise erklärlich.

Bekanntlich konnte ich kein analoges Product des Methylaurins bei der Trennung der Corallinbestandtheile nachweisen. Dies erklärt sich jetzt sehr leicht dadurch, dass das Sulfit des Methylaurins, wie ich gezeigt habe,[2] viel unbeständiger ist.

Nachdem die wahre Natur des früher als oxydirtes Aurin benannten Körpers erkannt wurde, musste an die Prüfung jener Substanz geschritten werden, welche auf künstlichem Wege durch Oxydation des Aurins mit Natriummanganat erhalten wurde. Auch dieses erwies sich als Aurinsulfat und der Grund seiner Bildung besteht, wie mehrfache Versuche gezeigt haben, darin, dass sich die oxydirende Wirkung nicht gleichmässig auf das ganze, sondern nur auf einen Theil des Aurins erstreckt.

---

[1] Liebigs Annalen, Bd. 194, p. 123.

[2] Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. Liebigs Annalen, 202. Bd., p. 206.

Versetzt man die alkalische Flüssigkeit, nach erfolgter Oxydation, mit Schwefelsäure, so fällt der unangegriffene Theil des Aurins, je nach der überschüssigen Menge von Schwefelsäure, theilweise oder ganz als Sulfat heraus.

Die Zersetzung, welche die Aurinsalze mit heissem Wasser erfahren, macht es fast gewiss, dass das Aurin einen mehrsäurigen Charakter besitze, und dass diejenigen Salze, welche mehr Säure enthalten, in Wasser löslicher sind.

Übergiesst man z. B. salzsaures Aurin auf dem Filter mit heissem Wasser, so läuft die Flüssigkeit anfänglich dunkelgefärbt ab, sobald aber das Filtrat farblos erscheint, ist die Salzsäure völlig entfernt. Die Säure wird also offenbar in Form eines sauren Salzes entfernt. Daraus würde sich erklären, wesshalb bei grösserem Überschusse von Schwefelsäure der vermeintliche Niederschlag von oxydirtem Aurin beim nachherigen Waschen mit Wasser sichtlich abnahm.

Nachdem durch alle diese Arbeiten sichergestellt wurde, dass diese Substanzen wider alle Erwartung schwefelhaltig seien, und der Schwefelgehalt bei der früheren Analyse nicht zur Berücksichtigung kam, so wurde das noch vorhandene Präparat einer wiederholten Prüfung unterzogen.

Es enthielt 6·12% Wasser, welches im Vacuum bei Zimmertemperatur abgegeben wurde, und im getrockneten Zustande ausserdem:

	I.		II.
C	67·06		
H	4·83		
SO_4H_2	11·54	—	11·33
oder			
S	3·77	—	3·70.

Die Schwefelsäurebestimmung wurde in zweifacher Weise durchgeführt:

Erstens durch Waschen einer abgewogenen Menge auf einem Filter mit heissem Wasser, bis sämmtliche Schwefelsäure im Filtrat vereinigt was, aus welchem sie sodann gefällt wurde. Zweitens durch Fällung mit Chlorcalcium aus weingeistiger Lösung.

Ich habe sodann Aurinsulfat künstlich dargestellt, indem ich Aurin in kochendem 60%igen Weingeist löste und dieser Lösung

eine entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzte. Nach einer Viertelstunde erstarrte diese Flüssigkeit zu einem Kuchen verfilzter, nadelförmiger Krystalle, von welchen die Mutterlauge vermittelst einer Filtrirpumpe abgesaugt und der Rest durch vorsichtiges Waschen entfernt wurde.

Dem äusseren Ansehen und dem sonstigen Verhalten nach ist das künstliche Product von dem natürlichen nicht unterscheidbar, wodurch deren Identität hinreichend gekennzeichnet wäre; indess wurde eine Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes vorgenommen.

Derselbe betrug für ein im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknetes Präparat 13·07%, was einem Schwefelgehalte von 4·23% entspricht.

Diese Menge deutet auf eine Zusammensetzung hin, welche der Formel $2(C_{19}H_{14}O_3)+SO_4H_2$ entsprechen würde. Dieselbe erfordert 14·45% Schwefelsäure oder 4·71% Schwefel.

Dass die durch Versuche gefundenen Zahlen kleiner sind, erklärt sich leicht durch die Eigenschaft dieses Sulfates, selbst beim geringsten Waschen mit Weingeist oder Wasser schon etwas Schwefelsäure abzugeben.

Ein Salz dieser Zusammensetzung haben auch Dale und Schorlemmer dargestellt.[1]

Wenn man dieses Aurinsulfat in kochendem Eisessig löst, so krystallisiren beim Erkalten menningrothe Krystalle heraus, die ich früher als ein Acetat des oxydirten Aurins ansah und welche in Wirklichkeit eine Doppelverbindung der Schwefelsäure und Essigsäure darstellen.

Von grosser Wichtigkeit für die Reindarstellung der Aurine ist natürlich auch das Verhalten des Methylaurins zu den Säuren.

Eine salzsaure Verbindung dieses Körpers habe ich schon früher dargestellt und beschrieben.[2] Das Sulfat erhält man leicht in der Weise, indem man Methylaurin in kochendem, 60%igen Weingeist löst und nachher eine entsprechende Menge Schwefelsäure hinzusetzt.

---

[1] Liebigs Annalen, 196. Bd., p. 89.

[2] Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. Bd., 1879. Liebigs Annalen, 202. Bd., p. 203.

Während bei Aurin die Krystallisation gleich beim Erkalten eintritt, erfolgt diese bei Methylaurin erst in einigen Tagen. Man erhält auf diese Weise sehr schöne hochrothe Krystalle von ziemlicher Grösse, welche einen himmelblauen Flächenschimmer besitzen.

Diese Substanz verliert die Schwefelsäure sehr leicht beim Waschen mit heissem Wasser. Eine Bestimmung derselben ergab einen Gehalt von 12·96% oder 4·23% Schwefel. Diese Menge deutet auf eine Zusammensetzung hin, welche mit der Formel $2(C_{20}H_{16}O_3)$, SO_4H_2 recht gut übereinstimmt, nachdem diese 13·88% Schwefelsäure oder 4·53% Schwefel erfordert.

Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. II.[1]

Von Dr. **Bohuslav Brauner.**

Fellow of Owens College, Manchester.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1882.)

A. Historische Einleitung.

Im August 1881 habe ich an die kaiserliche Akademie meine erste den obigen Titel tragende Abhandlung eingeschickt. Dieselbe ist am 19. August (unter Nr. 688, 1881) in Wien angekommen und wurde in der Sitzung vom 6. October vorgelegt (s. Anzeiger v. d. D.). Eine Abtheilung dieser Abhandlung trug die Überschrift: „Über das Lanthan und ein viertes Ceritmetall." Ich habe darin chemische und physikalische Gründe für die Existenz eines im Cerit neben Cer, Lanthan und Didym vorkommenden Elementes angeführt, habe aber die Veröffentlichung dieser Abtheilung aus dem Grunde verschoben, weil mir die Darstellung der genannten neuen Erde, welche ich vorläufig mit „Z" bezeichnet habe, im reinen Zustande noch nicht gelungen war, und ich unerwarteter Weise noch Ende October Gelegenheit fand, meine Untersuchungen darüber ungestört fortzusetzen.

Unterdessen habe ich Herrn Cleve in Upsala, mit dem ich schon früher über verwandte Gegenstände die Ehre hatte zu correspondiren, einige neue von mir gemachte und von den seinigen auffallend verschiedene Beobachtungen über das Didym (vgl. weiter unten sub *C*) mitgetheilt und erhielt darauf am 5. Juni l. J. zur Antwort, dass sich Herr Cleve in Folge meiner Mittheilung veranlasst findet, seine neuen Beobachtungen über das Didym der Pariser Akademie vorzulegen. Herr Cleve findet nämlich im Cerit eine neue Erde, welche er vorläufig als Diβ

[1] S. Monatshefte für Chemie III. 1—60.

bezeichnet. Nach seiner Privatmittheilung zeichnet sich dieselbe wenigstens durch eine starke Linie im Funken-Spectrum aus. Dieses Diβ soll das Didym in vielen Mineralien begleiten. Aus einer Lösung von Di, Diβ und La wird durch Ammoniak zuerst das Didym, nachher das Diβ und zuletzt das Lanthan gefällt. Das Diβ bildet ein schwerlösliches Formiat- und Kaliumdoppelsulfat. Eine Beimischung dieser Erde im gewöhnlichen Didym erniedrigt das Atomgewicht des letzteren. Zur Trennung des Di und Diβ benutzt Herr Cleve die von Marignac (siehe weiter unten) herrührende, aber, wie es scheint, seitdem in Vergessenheit gerathene Methode der partiellen Zersetzung der Chloride durch Erhitzen.

So weit die Mittheilung des Herrn Cleve.

In Folge dessen sehe ich mich veranlasst, meine mehrere Jahre fortgesetzten und vor mehr als neun Monaten der kaiserlichen Akademie mitgetheilten, doch damals nicht veröffentlichten Beobachtungen über denselben Gegenstand nunmehr darzulegen, welche wie man sieht, mit den Beobachtungen des Herrn Cleve vollständig übereinstimmen. Denselben folgen neue, seitdem ausgeführte und dasselbe Thema betreffende Untersuchungen. Zunächst sei es mir aber erlaubt, einen kurzen historischen Überblick dieses Gegenstandes zu geben.

Andeutungen eines vierten Ceritmetalls.

Mehrere Chemiker, welche die Ceritmetalle zum Gegenstande ihres Studiums gemacht hatten, haben im Cerit Andeutungen eines vierten Elementes gefunden oder durch ihre Untersuchungen die Frage nach der Existenz einer vierten Erde im Cerit angeregt.

Mosander[1] bemerkt 1843 in seiner berühmten Abhandlung über das Lanthan und Didym, dass man aus der wechselnden Menge des Krystallwassers beim Didymsulfat schliessen könne, es sei eine Doppelverbindung; doch könne er nicht mit Bestimmtheit sagen, ob das begleitende Oxyd Lanthan sei oder ein anderes.

[1] Mosander, Pogg. Ann. LX. 297.

Watts[1] machte bald darauf die merkwürdige Beobachtung, dass das Lanthansulfat, welches doch in warmem Wasser bedeutend weniger löslich ist als Didymsulfat, bei Überschuss des letztgenannten Salzes in einer Lösung der gemischten Sulfate zuletzt aus der Mutterlauge krystallisirt.

Marignac[2] erwähnt 1853 in seinen Untersuchungen über das Didym am Schluss (S. 175 und 176), er habe von Anfang an die Idee gehabt, dass das Didym ein Gemisch zweier Körper sei, von denen der eine vielleicht Lanthan sein könne. Zwei Beobachtungen sprächen dafür: die partielle Oxydation des Didyms und der Wassergehalt des Sulfats: $3(DiO.SO_3)+8HO$. Doch waren alle Versuche, das Didym in zwei Körper zu zerlegen, erfolglos, so dass er schliessen könne, das Didym (Di = 143·7) enthalte neben Spuren von Lanthan kein fremdes Oxyd, sondern sei völlig homogen. Die von ihm benutzten Methoden waren unter Anderem partielle Fällung mit Ammoniak, sowie Zerlegung des Nitrats oder Chlorids durch Hitze und Behandeln mit einer zur Auflösung des gebildeten basischen Salzes unzureichenden Menge von Wasser. Ich halte es für geboten auf die letzteren zwei von Marignac herrührenden Methoden zur Trennung der seltenen Erden als Beitrag zur Geschichte ihrer Trennungsmethoden hier zum ersten Mal aufmerksam zu machen.

Wolf[3] führte 1867 in Bunsens Laboratorium Atomgewichtsbestimmungen des Ceriums aus. Er fand aber ein sehr niederes Atomgewicht im Gegensatz zu früheren Beobachtern. Da dasselbe bei weiterer Reinigung des Materials von 138·56 bis 136·99 abgenommen hatte, selbst wenn das Cer absolut frei von Didym war, so vermuthet Wolf, dass die erheblich niedere letzte Zahl auf der Elimination eines fremden nicht dem Didym angehörenden Oxyds beruhe, dessen Atomgewicht höher ist als 137.

Für das Atomgewicht des Didyms wurden von einander ziemlich abweichende Zahlen gefunden. So fanden Hermann,[4]

---

[1] Watts Q. J., Chem. Soc. II. 131.

[2] Marignac, Ann. chim. phys. (3) XXXVIII. 148—177.

[3] Wolf, The American Journ. (Silliman) (II). Vol. XLIV. S. 53—62.

[4] Hermann, Journ. pract. Chemie. LXXXII. 385.

Zschiesche[1] und Erk[2] die Zahlen Di = 142·4, 142 und 142·5. Aber selbst die von Marignac gefundene Zahl Di = 143·7 differirt von der Cleve'schen[3] Zahl Di = 147·2 (richtiger 146·81 bis 147·39, wenn S = 32·074) um 3·5 Einheiten. Dagegen kommt die von mir früher gefundene Zahl Di = 146·6 der Cleve'schen sehr nahe.

Man könnte desshalb geneigt sein, die Differenzen der obigen Atomgewichtsbestimmungen durch die Anwesenheit eines dem Didym ähnlichen Elementes mit kleinerem Atomgewicht zu erklären. Dasselbe liesse sich von dem von Frerichs und Smith[4] angewandten Didymoxyd (mit dem Atomgewicht (Di = 144) vermuthen, da nur 75 p. C. desselben zu Di_2O_5 oxydirt waren.

Neuerdings behandelten die Herren Delafontaine,[5] Lecoq de Boisbaudran[6] und Soret[7] die Frage, ob das Didym des Cerits ein zusammengesetzter Körper sei oder nicht. Auch Cleve[8] hält dies nicht für unmöglich. Doch wurde diese Frage in der Weise erledigt, dass nur das Didym des Samarskits Absorptionslinien zeigt, die fremden Erden angehören, da nach Lecoq de Boisbaudran und Cleve das Absorptionsspectrum des reinen Didyms aus dem Cerit mit dem aus Samarskit, Orthit und Gadolinit vollkommen identisch ist. Ferner fanden J. L. Smith und Lecoq de Boisbaudran,[9] dass die in der relativen Lage und Intensität der Absorptionsstreifen des Didyms aus dem Cerit zuweilen eintretenden Veränderungen davon abhängen, ob man eine neutrale oder saure Lösung der Salze anwendet.

In seiner späteren Untersuchung über die Absorptionsspectra der seltenen Erden lässt Soret[10] diesen Gegenstand unerledigt.

---

[1] Zschiesche, Journ. pract. Chem. CVII. 65,
[2] Erk, Zeitschr. f. Chem. (2). VII. 106.
[3] Cleve, Bihang till K. Svensk Akad. Handl. Bd. 2. Nr. 8.
[4] Frerichs und Smith, Lieb. Ann. CXCI. 331.
[5] Delafontaine, C. r. LXXXVII. 634.
[6] Lecoq, C. r. LXXXVIII. 322.
[7] Soret, C. r. LXXXVIII. 422.
[8] Cleve, Bull. Soc. Chim. XXXI. 197.
[9] Lecoq und J. L. Smith, C. r. LXXXVIII. 1167.
[10] Soret, Archives (3) IV. 261.

Lecoq[1] hingegen gibt an, dass alle Didympräparate, die er untersuchte, den Absorptionsstreifen $\lambda = 400{\cdot}75$ besassen, mit Ausnahme eines einzigen reinsten, von ihm dargestellten Präparates. Vier Streifen ($\lambda = 480$, $463{\cdot}5$, 417, $400{\cdot}75$) die im Didym des Samarskits vorkommen, schreibt er dem von ihm und anderen Chemikern unabhängig von einander entdeckten und von Lecoq Samarium genannten Elemente zu.

Jetzt will ich zu den von mir selbst angestellten Versuchen übergehen.

B. Ältere Versuche zum Nachweis eines vierten Ceritmetalls.

Alle angeführten Umstände liessen es wünschenswerth erscheinen, die oben angedeutete Frage experimentell zu untersuchen. Zu einer Untersuchung in diesem Sinne wurde ich im Winter 1878—1879 zur Zeit meines Aufenthaltes in Heidelberg von Herrn Professor Bunsen veranlasst. Nach seinem Vorschlage habe ich mein Versuchsmaterial (Erden aus dem Cerit) in eine Anzahl Fractionen zerlegt, um darin nach einem möglicherweise vorhandenen neuen Element systematisch zu suchen.

In den folgenden Zeilen theile ich die Beobachtungen mit, durch welche die Existenz einer vierten Erde im Cerit nachgewiesen wurde, und zwar sind dieselben *a)* chemischer, *b)* physikalischer Natur.

a) Beobachtungen chemischer Natur.

Aus den nach Ausscheiden des Lanthans als Sulfat erhaltenen Mutterlaugen wurde Didymsulfat in wohlausgebildeten rosenrothen Krystallen erhalten. Ohne dieselben durch Umkrystallisiren weiter zu reinigen, wurde ihre Lösung durch Oxalsäure gefällt und das daraus erhaltene Oxyd nach der früher beschriebenen Methode in Superoxyd verwandelt. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

---

[1] Lecoq, C. r. LXXXIX. 212.

Peroxyd	Oxyd	Differenz	Peroxyd-Sauerstoff[1] auf 100 R_2O_3
0·2263 Grm.	0·2155 Grm.	0·0108 Grm.	5·01
0·1747	0·1664	0·0089	5·37
0·2221	0·2093	0·0128	6·12
0·0888	0·0837	0·0051	6·19
0·1791	0·1685	0·0106	6·29
0·1772	0·1664	0·0108	6·49
0·2001	0·1869	0·0132	7·06

Nachdem dasselbe Material durch Fractionirung mit Oxalsäure zerlegt wurde, gaben die zuerst niedergefallenen und demnach didymreichsten Fractionen das folgende Resultat:

Peroxyd	Oxyd	Differenz	O auf 100 R_2O_3
0·2152	0·2045	0·0107	5·24
0·2638	0·2508	0·0132	5·27
0·2489	0·2358	0·0131	5·56
0·4843	0·4566	0·0277	6·07
0·1971	0·1856	0·0115	6·20
0·0651	0·0609	0·0042	6·09

Diese Zahlen sind kleiner als die mit gewöhnlichem krystallisirtem Sulfat erhaltenen, und daraus geht hervor, dass das letztere neben Didymsulfat das Sulfat einer anderen, mit Didym isomorphen Erde enthält. Diese Erde findet sich in den farblosen, fast didymfreien, zuletzt mit Oxalsäure gefällten Fractionen, und daraus wurde ein Superoxyd von sehr hohem Sauerstoffgehalt erhalten:

Peroxyd	Oxyd	Differenz	O auf 100 R_2O_3
0·2406	0·2208	0·0198	8·97

Das aus der letzten (farblosen) Fraction erhaltene hellbraune Superoxyd löste sich in verdünnter Salpetersäure mit hellgelber, beinahe grünlicher Farbe auf, und dieses Verhalten könnte auf einen Gehalt von Cerium hindeuten. Während aber Ceroxyd bei der Reduction im Wasserstoff schwarz wird und sich an der Luft

[1] Alle diese Zahlen sind noch als etwas zu niedrig (circa um 1 Perc.) zu betrachten, da sie nach der Methode der Reduction im Wasserstoff erhalten wurden. (S. vorige Abh. S. 18.)

wieder oxydirt,[1] nimmt das genannte Peroxyd bei derselben Temperatur im Wasserstoff blendend weisse Farbe an, ohne sich später an der Luft zu verändern. Die gelbe Farbe der Lösung des aus obigem Peroxyd erhaltenen Nitrats verschwindet zuweilen schon bei mässigem Erwärmen.

Das Gemenge von „Lanthan- und Didymoxyd", wie es nach völliger Abscheidung des Cers aus dem Cerit erhalten wird, liefert ebenfalls ein Peroxyd von hohem Sauerstoffgehalt:

Peroxyd	Oxyd	Differenz	Sauerstoff
0·2022	0·1881	0·0141	7·49.

Dieser Sauerstoffgehalt lässt sich weder auf Rechnung des Didyms noch auf die des Lanthans bringen, da darin von ersterem nur 50 Percent vorhanden sind, das Lanthan aber unter denselben Umständen kein Superoxyd mit so hohem Sauerstoffgehalt bildet, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

Peroxyd	Oxyd[2]	Differenz	O auf 100 La_2O_3
0·4418	0·4298	0·0120	2·79.

Der Versuch wurde mit durch mehrfache Krystallisation des Sulfats gereinigtem Lanthanoxyd angestellt, und man ist berechtigt zu schliessen, dass auch das so bereitete Oxyd ein Gemisch ist.

Schon aus diesen Versuchen könnte man auf die Existenz einer vierten Erde schliessen. Auf dieselbe wurden nun die zwischen Lanthan und Didym befindlichen Antheile geprüft. Eine eingehendere Untersuchung nach dieser Richtung hin ist meines Wissens bisher nicht ausgeführt worden.

Die nach Abscheidung des Lanthans als Sulfat gewonnenen Antheile wurden in Oxyde und Nitrate und die letzteren bei ziemlich hoher Temperatur in ein Gemisch von Peroxyden verwandelt. Dieses Gemisch wurde mit einer kalten Lösung von salpetersaurem Ammoniak fractionirt erschöpft. Die Lösungen

---

[1] 1·4421 Grm. CeO_2 lieferten bei der Reduction im Wasserstoff und Wägen des gebildeten Wassers 0·0153 Grm. H_2O, woraus O = 0·94 Percent. Beim Berühren mit Luft nahm das so erhaltene schwarze Pulver unter Selbsterhitzung wieder Sauerstoff auf, so dass der ganze Gewichtsverlust nur 0·0021 Grm. = 0·15 Percent betrug.

[2] Rein weiss.

der einzelnen Theile wurden mit Oxalsäure gefällt, in Oxyde verwandelt, wieder erschöpft u. s. w. und von einer Reihe so erhaltener Fractionen die Atomgewichte bestimmt, wie folgt:

Oxyd	Sulfat	Atomgewicht für R'''
0·7325 Grm.	1·2735 Grm.	138·63
0·7640	1·3270	138·99
1·6033	2·7814	139·45
0·4982	0·8641	139·96
1·8216	3·1511	140·57
0·6940	1·1985	141·22

Die ersten Fractionen enthielten noch Lanthan und lösten sich in Ammoniumnitrat leicht auf. Bei den weiteren nahm aber die Löslichkeit mit wachsendem Atomgewicht ungemein rasch ab, und erst in den letzten Fractionen kamen wieder schwache Didymstreifen zum Vorschein.

Auch das durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltene didymfreie Lanthansulfat ist, wie schon bemerkt, nicht homogen. Es lässt sich durch weitere Krystallisation in zwei Antheile trennen, von denen das unlösliche Sulfat in unbedeutenden, langen, dünnen Nadeln, das lösliche aber in prachtvollen glasglänzenden Säulen krystallisirt, obwohl beide Arten von Krystallen $9H_2O$ enthalten. Trennt man solches rohe Lanthansulfat nach Überführung in das Oxyd- und Peroxydgemenge durch successive Behandlung mit Ammoniumnitrat in eine Anzahl Fractionen, so enthalten die ersten Lösungen das wahre Lanthan vom Atomgewicht 138·88[1] (vgl. S. 28 meiner citirten Ahhandlung), dessen

[1] Bei weiterer Reinigung des Lanthans fand ich später die folgenden Zahlen für dessen Atomgewicht

Oxyd	Sulfat	Atomgewicht des La
0·7850	1·3658	138·34
2·3500	1·7417	138·06
2·1052	3·6633	138·28
1·0010	1·7411	138·45
1·3807	2·4021	138·36
1·5275	2·6588	138·18
	Mittel	138·28

Da das Atomgewicht des Lanthans innerhalb so weiter Grenzen variirt, so geht daraus die Nothwendigkeit neuer Bestimmungen hervor.

Sulfat bei 15° C. das specifische Gewicht von 3·544 und 3·545 besitzt.

Bei den später erhaltenen weniger basischen Fractionen wächst das Atomgewicht wie folgt:

Oxyd	Sulfat	Atomgewicht
1·1669	2·0227	139·81
1·0358	1·7951	139·85
1·6038	2·7770	140·19.

In diesen Fractionen war kein Didym zugegen, im Funkenspectrum zeigten diese Antheile dagegen schon fremde, nicht dem Lanthan angehörige Linien. Ich glaube, dass man durch die Anwesenheit einer Erde mit höherem Atomgewicht beim Lanthan die etwas höheren, von Cleve[1] für das Atomgewicht dieses Elementes gefundenen Zahlen 139·11—139·65 (im Mittel 139·31 wenn S = 32·074) erklären könnte.

Andererseits wurden die didymhaltigen Fractionen in das Peroxyd verwandelt und das letztere mit kaltem Ammoniumnitrat zur Befreiung von Lanthan fractionirt erschöpft. Die darin ungelösten Antheile besassen folgende Atomgewichte:

Oxyd	Sulfat	Atomgewicht
1·2968	2·2328	142·64
1·9013	2·5490	143·14
0·9341	1·5035	143·35
0·5642	0·9664	143·96.

Sie liessen sich aber durch wiederholte partielle Behandlung mit Ammoniumnitrat in einen an Didym reicheren Niederschlag und eine farblose Lösung trennen. Die letztere enthielt eine Erde[2] vom Atomgewicht circa 141 z. B.

Oxyd	Sulfat	Atomgewicht
0·9460	1·6362	140·63.

Obwohl sich das Lanthanoxyd vom Didympentoxyd durch seine weit (etwa 29mal) grössere Löslichkeit in Ammoniumnitrat unterscheidet, so haben meine mehrere Monate lang fort-

[1] Cleve, Bihang etc. Bd. 2. Nr. 7. S. 31.

[2] Dieselbe war durch Behandeln mit Kaliumsulfat von Yttrium befreit.

gesetzten Versuche, auf dieses Verhalten eine directe Trennungsmethode zu begründen, zu keinem günstigen Resultat geführt. Dies habe ich damals nur durch gleichzeitige Gegenwart der vierten Ceriterde, welche das Lanthan- und Didymoxyd begleitet, erklärt. Diese Erde bleibt nämlich beim Didymsuperoxyd ungelöst zurück. Da beide Sulfate sowohl das $La_2O_3 . 3SO_3 + 9H_2O$, als auch das $Di_2O_3 . 3SO_3 + 8H_2O$ mit dieser farblosen Erde verunreinigt sein können, so vermuthete ich, dass diese Erde zwei Sulfate, das eine mit $8H_2O$, das andere mit $9H_2O$ bildet. Der hohe Gehalt des rohen Didymsulfats mit $8H_2O$ an dieser farblosen Erde lässt sich weder auf das Zusammenkrystallisiren der nicht isomorphen Sulfate $Di_2O_3 . 3SO_3 + 8H_2O$ und $La_2O_3 . 3SO_3 + 9H_2O$ noch auf blosse „Verunreinigung" mit Lanthan zurückführen.

b) Beobachtungen physikalischer Natur.

Im Anschluss an die eben angeführten Experimente untersuchte ich das Funkenspectrum verschiedener Antheile der Erden aus dem Cerit.

Bei diesen Versuchen benützte ich eine fünfzellige Grove'sche Batterie, einen Funkeninductor von 30 Ctm. Länge und 12 Ctm. Durchmesser und erzeugte den Funken nach Einschalten einer Leydener Flasche mit Hilfe des von Bunsen construirten Funkenapparats zwischen Kohlenspitzen, die mit dem zu prüfenden Chlorid getränkt waren. Das Funkenspectrum wurde mit Hilfe eines Steinheil'schen Spectroskops mit einem Prisma beobachtet und die empirische Scala dieses Apparates auf Fig. I der meiner ersten Abhandlung beigefügten Tafel, mit der Wellenlängenscala verglichen. Da die Chloride vieler Erdmetalle nur ganz schwache Linien im Funkenspectrum zeigen, so habe ich bei meinen Versuchen auch die allerschwächsten von den unter diesen Bedingungen überhaupt sichtbaren Linien aufgezeichnet. Zunächst wurden die Linien mit Ausschluss der Luftlinien notirt und nachher aus denselben alle Linien des Lanthans, Cers und Didyms eliminirt.

Zu dieser Untersuchung benutzte ich besonders die folgenden Fractionen:

1. die aus dem didymfreien Lanthan durch partielle Fällung mit Ammoniak oder Oxalsäure zuerst niederfallenden, oder,

was dasselbe ist, Fractionen welche zurückbleiben, wenn man solches Lanthanoxyd durch Behandeln mit einer kalten Lösung von Ammoniumnitrat beinahe vollständig auflöst;

2. die aus beinahe lanthanfreiem Didym erhaltenen letzten Fällungen mit Ammoniak, oder ersten Lösungen in Ammoniumnitrat;
3. Erden, welche niederfallen, wenn man das schon sehr cerarme, aus Lanthan- und Didymnitrat bestehende Gemenge mit pulverisirtem Magnesit kocht, um die letzte Spur von Cerium zu entfernen;
4. fällt man die Sulfate der intermediären, zwischen Lanthan und Didym befindlichen Fractionen zur völligen Entfernung des Lanthans und partieller Beseitigung des Didyms (welche dabei ungelöst zurückbleiben) bei Gegenwart von viel Wasser (etwa 600—800 CC.) mit einer wässerigen Lösung von Kaliumsulfat, so bleibt ein bedeutender Theil der Erden in Lösung, der erst durch vollständige Sättigung mit festem Kaliumsulfat gefällt wird, wobei nur sehr wenig Yttererde in Lösung zurückbleibt. Der jetzt erhaltene Rückstand ist, da er etwas Didym enthält, schwach rosenroth, das Funkenspectrum der daraus dargestellten Erden enthält aber eine Anzahl neuer, keinem bekannten Ceritmetall gehörigen Linien. Alle in dieser Fraction beobachteten Linien sind auf Fig. VII der citirten Tafel durch daruntergestellte Punkte bezeichnet. Der Anblick der Zeichnung zeigt aber, dass einige davon (nicht alle) dem Yttrium angehören;
5. eine Erde, welche durch partielle Fällung der intermediären cerhaltigen Fractionen mit Ammoniak erhalten wurde. Dieselbe enthielt neben einigen Cerlinien eine Anzahl von dem letzteren Element nicht angehörigen Linien. Andere Cerlinien oder Gruppen wurden im Spectrum dieser Fraction nicht beobachtet, obwohl sie sich in Säuren mit gelber Farbe löste.
6. Das durch Fällung als Oxalat dargestellte ganz lanthanfreie Didymoxyd zeigt, im Funkenspectrum geprüft, 78 (mit den von mir benutzten Spectroskop sichtbare) Linien, von denen bei weiterer Reinigung 18 völlig verschwinden.

Die in den angeführten Fractionen beobachteten Linien, welche keinem bisher bekannten Ceritmetall angehören, habe ich, um Raum zu sparen, auf der meiner ersten Abhandlung beigefügten Tafel, Fig. VIII, alle zusammen gezeichnet, ohne aber aus dem schon angeführten Grunde, ihren Ursprung ausführlicher zu erklären.

Was das Absorptionsspectrum anbelangt, so habe ich zwar, beim Vergleich der intermediären Fractionen mit denen des Didyms, öfters bemerkt, dass, bei gleicher Intensität des Hauptstreifens im Gelb ($\lambda = 590—568$) einige Streifen im Blau (besonders $\lambda = 449—443$) in der ersteren intensiver werden; dieses Verhalten suchte ich mir aber als durch die Gegenwart von Lanthan etc. bedingt, zu erklären, gerade wie sich (vgl. oben) die relative Intensität der Absorptionsstreifen des Didyms im Samarskit ändert, wenn fremde Erden zugegen sind. Brechbarere Strahlen als $\lambda = 410$ konnte ich entweder nur mit Mühe oder überhaupt gar nicht mehr beobachten.

Das oben Mitgetheilte habe ich schon vor längerer Zeit gefunden. Obwohl mir die Darstellung des vierten Ceritoxyds in reinem Zustande noch nicht gelungen war, so geht doch aus den angeführten chemischen und physikalischen Beobachtungen seine Existenz ganz unzweifelhaft hervor. Meine ursprüngliche Absicht, die von mir gemachten Beobachtungen über diese Erde erst nach völliger Ausarbeitung des Gegenstandes zu veröffentlichen, muss ich jetzt aufgeben, nachdem Herr Cleve ebenfalls seine noch nicht beschlossenen Untersuchungen über denselben Gegenstand der Pariser Akademie mitgetheilt hat.

Mit der Weiterbearbeitung dieses Themas war ich jedoch seit Anfang November 1881 von neuem beschäftigt und erlaube mir einige von meinen weiteren Beobachtungen in den nachfolgenden Zeilen mitzutheilen.

C. Neue Versuche.

Um ein neues Ceritmetall mit Erfolg zu untersuchen und dasselbe von den schon bekannten Ceritmetallen genau unterscheiden zu können, war es zunächst nöthig, die letzteren in ihrem reinsten Zustande kennen zu lernen und insbesondere eine

gründliche Revision ihrer Atomgewichte auszuführen. Ich habe mich zur Lösung der Aufgabe in diesem Sinne entschlossen, obwohl es mir nicht entgangen war, dass dieselbe mit einem bedeutenden Aufwand von Zeit und Energie verknüpft ist, und ich mich der Gefahr aussetze, die Veröffentlichung meiner bisherigen Beobachtungen über das vierte Ceritmetall zu meinem eigenen Nachtheil zu verschieben. Zunächst wendete ich meine Aufmerksamkeit dem Didym zu.

Atomgewicht des Didyms.

Durch Verarbeitung von neuen Quantitäten Cerit erhielt ich rohes Didymoxalat. Dasselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange ausgekocht, bis die Lanthanlinien im Funkenspectrum vollständig verschwunden waren, und nachher zur Entfernung der noch beigemengten farblosen Erde, welche ich jetzt übereinstimmend mit Herrn Cleve, als Diβ bezeichnen will, wiederholt mit verdünntem Ammoniak fractionirt gefällt, bis das letzte Product möglichst homogen war.

Die Beseitigung von letzten Spuren von Cerium ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, doch bei ihrer Anwesenheit bleibt das Didymoxyd selbst beim stärksten Glühen rostfarben bis hellbraun und eignet sich desshalb nicht zur Atomgewichtsbestimmung. Das Oxyd wurde mit Wasser gekocht und verdünnte Salpetersäure aus einer Bürette tropfenweise zugefügt. Bei Gegenwart von wenig Cerium löst sich das Oxyd selbst in der äusserst verdünnten Säure vollständig auf. Durch Versetzen mit einer kleinen Menge Ammoniak wird das Cer zusammen mit etwas Didym als basisches Ceroxydnitrat gefällt und durch mehrmalige Wiederholung desselben Verfahrens mit der abfiltrirten Lösung endlich alles Cer entfernt.

Zur Entfernung von spurenweise vorhandenen Erden, welche löslichere Doppelsulfate bilden, wurde das Nitrat in viel Wasser gelöst und durch Einhängen von Krusten schwefelsauren Kalis das Didym als Kaliumdoppelsulfat ausgefällt. Nach Kochen des letzteren mit Kalilauge wurde das erhaltene Hydroxyd in Salpetersäure gelöst und die Fällung mit Kaliumsulfat noch dreimal wiederholt. Das zuletzt erhaltene Hydroxyd wurde mit wässeriger

Ameisensäure gekocht, wobei schon ein Theil des Didyms neben den letzten Antheilen von Di β in Lösung ging, der unlösliche Theil geglüht, gelöst, durch Fällen mit Ammoniak von Spuren von Kali und durch Schwefelwasserstoff von Schwermetallen befreit. Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes und Zusatz von Bromwasser wurde das Didym aus der kochenden Lösung mit reiner Oxalsäure gefällt. Das durch Glühen des Oxalats erhaltene Oxyd ist rein hellaschgrau und darf nicht einen Stich ins Bräunliche besitzen.

In der folgenden Tafel führe ich das Resultat der Atomgewichtsbestimmungen an, welche mit diesem reinsten bisher dargestellten Didym ausgeführt wurden.

	Oxyd	Sulfat	Perc. Di_2O_3	Atomgewicht
A	1·9069	3·2593	58·506	145·36
B	0·7695	1·3148	58·526	145·50
C	0·9631	1·6459	58·515	145·42
D	0·9054	1·5477	58·500	145·31
E	1·0974	1·8749	58·531	145·53
		Mittel	58·515	145·42

A bezieht sich auf die ganze Quantität der Erde, ohne sie in einzelne Antheile zu verwandeln (Di = 145·36).

Die Erde wurde ferner in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak partiell gefällt. *B* (145·50) ist das Atomgewicht des zuerst niederfallenden, *D* (145·31) des in Lösung gebliebenen Antheiles.

Nach Vereinigung der Lösungen der beiden Sulfate von *B* und *C*, sowie von Lösungen des ursprünglichen Sulfates (*A*) wurden dieselben mit viel Wasser (etwa 700 CC.) verdünnt und die Lösung partiell mit Kaliumsulfat gefällt. Die Atomgewichtsbestimmung des zuerst niederfallenden Antheiles *C* ergab die Zahl 154·42 und nach Ausfällung der gelösten Antheile durch vollständige Sättigung der Lösung mit festen Kaliumsulfat wurde eine Erde *E* mit dem Atom 154·53 erhalten.

Da die Atomgewichte der gefällten Antheile *B* und *C* einerseits von den in der Lösung bleibenden *D* und *E* anderseits nicht merklich differiren, wie es der Fall sein müsste, wenn das benutzte Didym eine bedeutendere Menge von Di β enthielte, so

kann man annehmen, dass das untersuchte Material schon ziemlich homogen war. Als Mittel aller fünf Bestimmungen ergibt sich für das Atomgewicht des Didyms die Zahl Di = 145·42 (für O = 16, S = 32·074) oder 145·28 (für O = 16, S = 32). Ich muss annehmen, dass die von mir gefundene Zahl von allen bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen dem wahren Atomgewicht des Didyms am nächsten kommt, besonders da sie mit der Zahl Di = 145·2 (unzweifelhaft für O = 16, S = 32) vollständig übereinstimmt, welche nach Soret[1] von Marignac für das reinste Didym aus dem Samarskit nach Abscheidung aller fremden Erden gefunden wurde.

Erklärung des früher gefundenen Atomgewichtes.

In meiner ersten Untersuchung (l. c.) habe ich für das Atomgewicht des Didyms die Zahl 146·6 gefunden. Um mich zu überzeugen, in welcher Beziehung das damals von mir benutzte Material zu dem jetzigen, a fortiori viel reinerem, steht, habe ich die noch in meinem Besitze befindlichen Didympräparate von voriger Darstellung durch Fractioniren mit verdünntem Ammoniak bearbeitet und so die zuerst niederfallenden Antheile entfernt. Der in Lösung bleibende (später fällbare) Rest wurde zur Atomgewichtsbestimmung verwendet und das folgende Resultat erhalten:

Oxyd	Sulfat	Perc. Di_2O_3	Atomgewicht
0·9750	1·6663	58·512	145·40

Diese Zahl fällt mit dem oben gefundenen Mittel vollständig zusammen und beeinflusst dasselbe bei neuer Berechnung des Mittels gar nicht.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass die höhere Zahl Di = 146·6 auf die Anwesenheit einer fremden Erde beim Didym zurückzuführen ist, welche das wahre Atomgewicht desselben erhöht, aber durch wiederholte Fällung mit Ammoniak wenigstens zum grössten Theile beseitigt werden kann, da sie

---

[1] Soret, C. r. LXXXVIII. 422.

durch dieses Reagens vor dem Didym gefällt wird. Ohne dieselbe vorläufig für eine neue Erde erklären zu wollen, möchte ich sie der Kürze halber als „Di·γ“ bezeichnen.

Durch die Anwesenheit dieser Erde beim Didym liessen sich ebenfalls die bedeutend höheren, von Cleve für das Atomgewicht des Didyms gefundenen Zahlen (Di = 146·8—147·4) erklären. Das Di·γ besitzt jedenfalls ein höheres Atomgewicht als 145·4, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dasselbe sogar mehr als Di = 146·6 beträgt. Das Di·γ scheint auch in dem, aus dem Gemenge der Lösungen von Lanthan- und Didymnitrat durch Kochen mit Magnesit zur Entfernung des Ceriums erhaltenen Niederschlage enthalten zu sein, da im Funkenspectrum der aus letzterem erhaltenen Erden neue Linien vorkommen. Aus meinem zur obigen Atomgewichtsbestimmung benutzten Didym habe ich, bei der Befreiung von Cer durch wiederholte Fällung mit Ammoniak, den grössten Theil von Di·γ unzweifelhaft zu gleicher Zeit entfernt, kann aber nicht annehmen, dass mir schon jetzt die vollständige Beseitigung desselben aus meinen Didympräparaten gelungen ist, so dass ich die Zahl Di = 145·4 noch als ein der wahren Zahl allerdings schon sehr nahes Maximum betrachte.

Erde mit niederem Atomgewicht.

Die von Herrn Cleve jetzt als Di β bezeichnete und mit der von mir oben (siehe Abth. *B*) angeführten unzweifelhaft identische Erde, kommt in meinem Didym (Di = 145·4) entweder gar nicht oder nur in sehr kleiner Menge vor, da mir ihre Existenz bei meinen Versuchen wohl bekannt war und ich mir die grösste Mühe genommen hatte, dieselbe durch das oben beschriebene Verfahren so weit als möglich aus meinen Didympräparaten zu beseitigen. Diese Erde erscheint aber in den nach Ausfällung des Didyms (Di = 145·4) erhaltenen und wiederholt mit K_2SO_4 behandelten lanthan- und yttriumfreien Mutterlaugen wieder, da aus denselben bei neuer Fractionirung mit Ammoniak eine, allerdings stark didymhaltige Erde mit niederem Atomgewicht erhalten wurde, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht:

Oxyd	Sulfat	Perc. R_2O_3	Atomgewicht
1·3565	2·3231	58·391	144·56
1·7396	2·9793	58·389	144·54
1·8133	3·1087	58·330	144·13
1·1146	1·9148	58·210	143·30

Das Di β war unzweifelhaft auch in den älteren Präparaten von Marignac, welche die Zahlen:

Di = 143·40, 143·53, 143·82, 143·84, 143·99, im Mittel 143·71

(wenn O = 16, S = 32·074)

ergeben haben, sowie denen von Hermann, Zschiesche und Erk:

Di = 142·4, 142 und 142·48

vorhanden.

Über die Stellung des Di β unter den Elementen lässt sich bisher Nichts sagen; da aber sein Äquivalent ungefähr 47 beträgt, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das vierfache oder fünffache Multiplum dieser Zahl (188 oder 235) das wahre Atomgewicht des Di β vorstellt.

Schluss.

Aus dem Angeführten wird ersichtlich, dass jetzt die Chemie des Didyms beinahe eben so complicirt wird, wie die Chemie des Erbiums, da sich das „Erbium" von Bahr und Bunsen bekanntlich später als ein Gemenge der folgenden Erden erwies: 1. das wahre Erbium, 2. Terbium, 3. Ytterbium, 4. Scandium, 5. Holmium, 6. Thulium, sowie noch anderer, wenig bekannter Erden. Aus der von mir ausgeführten Untersuchung der Funkenspectra der Ceriterden geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Zahl der neuen im Cerit vorkommenden Erden keineswegs schon erschöpft ist.

Aus diesem Grunde müssen auch die Untersuchungen über das höhere Oxyd des Didyms vom Neuen aufgenommen werden, um zu entscheiden, inwiefern die von mir aufgestellte Formel Di_2O_5 durch die Anwesenheit kleiner Mengen fremder Erden beeinflusst wird. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wird jetzt

nach directen Methoden ausgeführt werden müssen, um die den indirecten Methoden anhaftenden Fehler vollständig zu beseitigen.

Ich besitze eine bedeutende Quantität von Didympräparaten, mit deren systematischer Zerlegung ich eben beschäftigt bin und hoffe über das Resultat mit der Zeit referiren zu können. Ich will nur bemerken, dass Herr Cleve die Freundlichkeit hatte, mir vorzuschlagen, dass wir Beide unsere schwierigen Untersuchungen über das Didym ungestört weiter fortsetzen sollen.

Zum Schlusse glaube ich es kaum hervorheben zu müssen, dass ich keineswegs die Absicht habe, Herrn Cleve gegenüber Prioritätsansprüche zu erheben, da aus dem oben Angeführten mit hinreichender Klarheit hervorgeht, dass wir Beide die obige Entdeckung des Diβ ganz unabhängig von einander gemacht haben.

Owens College, Manchester, 12. Juni 1882.

Über die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure.

Von Prof. J. V. **Janovsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

In der letzten Arbeit[1] über die Stellungsfrage der Sulfoderivate des Azobenzols beschrieb ich eine Mononitrosäure, die durch Einwirkung von Salpetersäure[2] auf die Monosulfosäure des Azobenzols entsteht. Die Säure erwies sich bei eingehender Untersuchung als ein Gemisch zweier isomerer Säuren, und sind desshalb die dort angeführten Angaben zu berichtigen. Es ist mir nun gelungen die einzelnen Nitrosäuren zu scheiden und sollen dieselben in Folgendem beschrieben werden.

Es hat sich bei der Arbeit zuerst darum gehandelt, die Grenzen der Nitrirung der Sulfosäure des Azobenzols festzustellen; desshalb arbeitete ich mit Säuren von verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen. Die Untersuchungen, die ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten C. Hornoch führe, ergaben, dass zwei Mononitrosäuren[3] und je eine Dinitrosäure und Trinitrosäure erhalten werden können.

Mononitroazobenzolparasulfosäuren.

Zur Darstellung der Säuren wird Azobenzolparasulfosäure mit der 10—12 fachen Menge einer Salpetersäure von 1·41 Vol.-Gewicht behandelt, die Lösung bis zum Siedepunkt erwärmt und

---

[1] Siehe die Berichte Märzheft, pag. 762 u. ff.

[2] Ebendas. pag. 772 steht irrthümlich 1·48 statt 1·43.

[3] In den Mutterlaugen der A- und B-Säure scheiden sich noch in Vacuo Krystalle, jedoch in geringer Menge aus, die von denen der zwei untersuchten Säuren abweichen, jedoch bislang nicht untersucht werden konnten.

nach circa 15 Minuten verdünnt. Die verdünnte Lösung wird dann im Wasserbade eingedampft und durch Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Abrauchen der Salpetersäure entfernt. Wird nach der Entfernung der Salpetersäure das Säuregemisch mit Wasser behandelt, so geht ein Theil in Lösung, während ein geringer Theil im Wasser schwer löslich ist.

Die schwer lösliche Mononitrosäure (A) entsteht nur in geringer Menge; sie ist der Monosulfosäure ähnlich und scheidet sich auch wie diese aus heisser Lösung in goldglänzenden Blättchen aus. In verdünnter Salpetersäure ist sie merklich löslich, in kaltem Wasser aber sehr schwer. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, ihr Kalisalz ($C_{12}H_8NO_2SO_3K$) ist fast ungefärbt und krystallisirt in grossen Blättern. Da sie nur als Nebenproduct in geringer Menge entsteht, konnten wir die Constitution derselben noch nicht genügend feststellen.

Die leicht lösliche Mononitrosäure (B) liefert beim Eindampfen und bei nachheriger Krystallisation eine Masse, die mikroskopisch in Blättern krystallisirt. Die Lösungen derselben sind dunkel gefärbt, wie auch die Salze, welche sich schon dadurch von denen der ersten Säure unterscheiden. Die freie Säure entspricht der Formel $C_{12}H_8NO_2N_2 \cdot SO_3H$. Das Krystallwasser lässt sich nicht recht bestimmen, da die Krystalle von der Mutterlauge nicht leicht ganz zu trennen sind. Durch Reduction derselben erhält man eine Amidoazobenzolsulfosäure, die mit der aus Diazoverbindungen dargestellten nicht übereinstimmt, also keine Paraverbindung ist. Bei völligem Abbau liefert sie Sulfanilsäure und ein Phenylendiamin.

Das letztere gab ein gut krystallisirtes Chlorhydrat (in concentrisch gruppirten Nadeln), wurde mit Kaliumdichromat, wie auch Ferrichlorid roth gefärbt und gab mit Kaliumnitrit eine intensive Braunfärbung. Diese Reactionen deuten auf ein Metaphenylendiamin (α Phenylendiamin).[1] Da wir nicht genügende Mengen erhielten um die Base durch öftere Destillation zu reinigen, so mussten wir von der Schmelzpunktbestimmung absehen

[1] Wir stellten sie durch Destillation mit K_2CO_3 aus dem Chlorhydrat dar, und stimmen alle Eigenschaften am meisten mit dem als (α) bezeichneten Phenylendiamin 1·3.

und behalten uns noch eine definitive Beantwortung vor. Allein so viel können wir gewiss behaupten, dass die Nitrogruppe in einem anderen Kerne ist als die Sulfogruppe. Die Formel ist also:

$$\underset{(3)\ (1)}{C_6H_4.NO_2.N}=\underset{(1)}{N.C_6H_4.SO_3H}\ \underset{(4)}{}$$

Aus der Mutterlauge der Salze der B-Säure scheiden sich tief gelbroth gefärbte Salze aus, die wahrscheinlich einer dritten Isomeren angehören, jedoch noch nicht untersucht wurden.

Von den Salzen ist charakteristisch:

Das Kaliumsalz der (B) Nitrosulfosäure. Es krystallisirt in schönen orangerothen, rhombischen Tafeln, die ganz die Form der Sulfanilsäure besitzen, ist in kaltem Wasser schwer löslich so dass nicht zu verdünnte Lösungen mit Kalihydrat gefällt werden. Dadurch unterscheidet es sich von der oben angeführten A-Nitrosäure, deren Kalisalz fast ungefärbt und deren Lösung blassgelb gefärbt ist. Die lufttrockene Substanz verlor circa 0·7 Procent Wasser, krystallisirt also wasserfrei und entspricht der Formel $C_6H_4NO_2.N=N.C_6H_4SO_3K$.

Das Natriumsalz ist leicht löslich, gelb und krystallisirt in rhombischen Blättern.

Das Bleisalz krystallisirt in brillant glänzenden Nadeln aus heissem Wasser, die in kaltem schwer löslich sind. Dieselben sind sehr charakteristisch. Die Formel ist $(C_{12}H_8NO_2.N_2.SO_3)_2Pb$.

Das Barytsalz eignet sich besonders zur Reinigung der Säure und zur Analyse, da es leicht aus heissem Wasser rein erhalten werden kann, es krystallisirt mikrokrystallinisch in orangegelben Prismen. Es enthält (auf wasserfreie Substanz berechnet):

	Berechnet	Gefunden	
Baryum (Ba)....	18·27	18·19	18·21

Die Formel desselben ist somit $(C_{12}H_8NO_2.N_2.SO_3)_2Ba$.[1]

Wie oben erwähnt, stellten wir auch durch partielle Reduction eine Amidosäure dar, die ich jedoch erst später ausführlicher zu

---

[1] Die Wasserbestimmung ergab 6 Mol. Krystallwasser. Die Löslichkeit ist 1 Theil in 68 Theilen aqua bei 60° C., in 100 Cub. Cent. 1·45 Grm.

besprechen gedenke. Sie ist insoferne von Interesse, als sie ein Isomeres des aus Diazobenzolsulfosäure erzeugten Anilingelbs ist.

Dinitroazobenzolparasulfosäure.

Behandelt man Azobenzolparasulfosäure mit einer Salpetersäure von 1·45 Vol.-Gewicht, und zwar der zehnfachen Menge bei 100° C., so resultirt nach dem Verdünnen (wobei eine Trübung erfolgt) und nachherigem Eindampfen eine krystallinische Masse, die grösstentheils in Wasser löslich ist. Zieht man dieselbe mit kochendem Wasser aus, so bleibt ein in Alkohol löslicher, harzartiger Körper zurück, der keinen Schwefel enthält, somit keine Sulfosäure ist. Derselbe enthält jedoch Stickstoff, und zwar in Form von Nitrogruppen. Er ist dem durch Nitriren des Azobenzols erhaltenen Product ähnlich und dürfte von einer tiefer eingehenden Zersetzung der Sulfosäure herrühren.

Die Lösung gibt eingedampft eine krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt erscheint. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, ist orangegelb, aber lichter als die Mononitrosäure und sehr hygroskopisch. Die Analyse der Salze führte zu der Formel $C_{12}H_7(NO_2)^2 . N_2 . SO_3H$.

Beim Abbau liefert dieselbe ebenfalls Sulfanilsäure und ein Triamidobenzol, dessen Constitution uns noch bislang unbekannt ist. Die Formel ist also:

$$C_6H_3(NO_2)^2N = N . C_6H_4 . SO_3H$$
$$1 \qquad (4)$$

Das Kaliumsalz krystallisirt in flachen dicken Nadeln, die gelb gefärbt sind und beim Erhitzen heftig detoniren. Es ist schwerer löslich als das der Mononitrosäure. Die Formel ohne Krystallwasser: $C_{12}H_7(NO_2)^2 . N_2 . SO_3K$.

Das Barytsalz, welches zur Analyse der Säure verwendet wurde, ergab Ba = 16·50 Procent statt 16·33 Procent.

Es ist aus siedendem Wasser krystallisirbar, und zwar mikrokrystallinisch in warzenförmig gruppirten Nadeln. Seine Löslichkeit ist:[1] 1 Theil in 140 Theilen aqua bei 68° C.

---

[1] 100 Cub. Cent. bei 68° C. gaben 0·710 Grm.

Das Bleisalz krystallisirt in warzenförmigen Nadeln, ist gelb.

Das Silbersalz ist gelb, pulverig, explodirbar, sehr schwer löslich.

Auch die Mutterlaugen der oben beschriebenen Salze liefern genau dieselben Salze mit denselben Krystallformen und konnten wir weder auf chemischem Wege noch durch das Mikroskop eine zweite Säure finden. Beide Mononitrosäuren geben also wahrscheinlich eine und dieselbe Dinitrosäure. Die Stellungsfrage beschäftigt uns, und werde ich später erst darüber ein ausführlichere Arbeit liefern. Die Frage ist complicirt, da wir dabei ein Triamidobenzol von unbekannter Structur haben, dessen Constistution wir erst ermitteln müssen.

Trinitroazobenzolsulfosäure.

Dieselbe entsteht beim Behandeln von Monosulfosäure mit einer Salpetersäure von 1·48—1·51 Vol.-Gewicht in der Wärme. Sie scheidet beim Verdünnen mit heissem Wasser einen harzartigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper ab. Die Lösung gibt nach dem Eindampfen eine krystallinische Masse, die aus sternförmig gruppirten, mikroskopischen Blättern besteht.

Wir bestimmten ihre Formel durch Analyse des Baryt- und des Silbersalzes, welche beide sehr explosibel sind.

Die Formel ergibt sich zu $C_{12}H_6(NO_2)^3.N_2.SO_3H$.

Das Barytsalz ist gelb, in Wasser schwer löslich, 1 Theil in 158 Theilen bei 60° C.[1] Die Analyse ergab 14·54—14·62 Ba statt 14·74; es krystallisirt in warzenförmigen Krystallen gelb (lichtgelb).

Das Bleisalz krystallisirt ebenso hellgelb.

Das Kalisalz in sternförmig gruppirten, schwer löslichen Nadeln.

Das Natronsalz ebenso, aber leicht löslich.

Das Silbersalz ist mikrokrystallinisch, gelb, leicht explodirbar.

---

[1] 100 Cub. Cent. = 0·63 Grm.

Ein vorläufiger Versuch gab beim völligen Abbau eine der Sulfanilsäure ähnlich krystallisirende Sulfosäure, welche aber aus Mangel an Substanz nicht elementaranalytisch bestimmt werden konnte, wesshalb der Versuch nicht entscheidend ist. Wäre die Säure wirklich Sulfanilsäure, dann würde ein Tetraamidobenzol entstehen. Mit den sich beim Abbau der Bi- und Trinitrosäuren ergebenden Amidobenzolen sind wir eben beschäftigt und behalten uns vor, nachdem wir die Arbeit im Wintersemester aufnehmen, darüber, wie auch über die Amidosulfosäuren Näheres mitzutheilen.

Über eine Methode zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod, und des Broms neben Jod.

Von G. Vortmann.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

Vor zwei Jahren veröffentlichte ich eine kurze Mittheilung über eine neue Methode zur Erkennung des Chlors neben Brom und Jod, und führte damals an, dass dieselbe auch quantitativ anwendbar sei.[1]

Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Hyperoxyden bei Gegenwart von Essigsäure. Es erleiden Chloride beim Erwärmen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure keine Veränderung; dieses ist allerdings nicht absolut richtig, denn es hängt von der Concentration der Essigsäure ab, ob die Chloride unzersetzt bleiben, aber unter denselben Umständen, unter welchen Essigsäure und Bleihyperoxyd auf Chloride keine Einwirkung zeigen, werden Bromide und noch leichter die Jodide vollständig zerlegt, indem die Halogene im freien Zustande entweichen.

Chloride werden ferner beim Kochen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure nicht angegriffen; Bromide werden durch Manganhyperoxyd und Essigsäure nur bei grösseren Concentrationen der letzteren theilweise zerlegt, bei genügender Verdünnung erleiden sie hingegen keine Veränderung, während Jodide durch Manganhyperoxyd und Essigsäure unter Jodausscheidung sehr leicht zersetzt werden.

---

[1] Berl. Ber. XIII. 325. Vergl. auch Berl. Ber. XV. 1106.

Zur Untersuchung dienten chemisch reines Chlor-, Brom- und Jodkalium; die Prüfung dieser Präparate auf ihre Reinheit ergab folgendes Resultat:

0·4633 Grm. Chlorkalium gaben 0·8879 Grm. Chlorsilber und 0·0026 Grm. Silber, daraus berechnen sich 0·4636 Grm. Chlorkalium.

0·4018 Grm. Bromkalium gaben 0·6255 Grm. Bromsilber und 0·0050 Grm. Silber, somit wurden gefunden 0·40177 Grm. Bromkalium.

0·5320 Grm. Jodkalium gaben 0·7487 Grm. Jodsilber und 0·0026 Grm. Silber, somit gefunden 0.5331 Grm. Jodkalium.

Das Bleihyperoxyd war aus Mennige durch Auskochen derselben mit Salpetersäure bereitet worden; als Manganhyperoxyd diente sehr reiner Pyrolusit, der durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt wurde. Künstlich bereitetes Manganhyperoxyd hat den Vortheil, dass die Flüssigkeiten ruhiger kochen, während sie beim natürlichen bald stossen; es lässt sich aber ersteres schlechter filtriren und auswaschen.

Die Prüfung dieser beiden Präparate ergab folgendes Resultat:

1·8872 Gr. Bleihyperoxyd verloren beim Glühen 0·1286 Grm. an Gewicht, das ist 6·81%. (Ber. für PbO_2 = 6·7%.)

Der Pyrolusit löste sich in Salzsäure leicht und vollständig auf und gab kaum eine Eisenreaction; 0·7572 Grm. des fein gepulverten und bei 110° getrockneten Minerals gaben beim Glühen mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrom 0·7527 Grm. Mangansulfür (statt wie sich für MnO_2 berechnet 0·7572 Grm.)

Bevor ich zur näheren Beschreibung der Trennungsmethode und zur Anführung der Analysen übergehe, will ich Versuche über das Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu einigen Hyperoxyden mittheilen.

Verhalten der Chloride.

Erhitzt man Chloride mit Bleihyperoxyd und Essigsäure, so werden dieselben, falls die Essigsäure nicht zu concentrirt war, nicht im Mindesten angegriffen.

0·5899 Grm. Chlorkalium wurden in ungefähr 100 CC Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz von 3—5 CC 50%iger

Essigsäure in eine Schale auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft; der Rückstand wurde nochmals mit derselben Menge Wasser und Essigsäure übergossen, die Flüssigkeit wieder abgedampft und diese Operation noch dreimal vorgenommen; schliesslich wurde der Rückstand mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure ausgekocht, die Lösung filtrirt und im Filtrate das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Es wurden erhalten 1·1281 Grm. Chlorsilber und 0·0049 Grm. Silber, diese entsprechen 0·58982 Grm. oder 99·987% des angewandten Chlorkaliums.

0·3351 Grm. Chlorkalium ebenso behandelt gaben 0·6335 Grm. Chlorsilber und 0·0084 Grm. Silber, entsprechend 0·33512 Grm. Chlorkalium oder 100·07%.

Andere Chloride verhalten sich ebenso. Manganchlorür wird beim Kochen mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure nur in der Art zersetzt, dass sich das Mangan als Hyperoxyd oder nach Gibbs[1] vielmehr als eine Verbindung von der Formel $MnO_2 + 4\ Pb\ O_2$ mit 7·5% Wasser abscheidet und das Chlor als Chlorblei in Lösung bleibt, freies Chlor tritt aber nicht auf.

Eine Beleganalyse habe ich nur noch für das Zinkchlorid ausgeführt; diese Verbindung schien mir desshalb wichtiger, weil sich Chlor-, Brom- und Jodsilber sehr leicht in das entsprechende Zinksalz überführen lassen, was besonders dann empfehlenswerth sein dürfte, wenn in einer Lösung ausser Chlor-, Brom- und Jodverbindungen auch noch andere Säuren oder Basen vorhanden sind, die möglicherweise die Trennung irgendwie beeinflussen könnten.

0·3628 Grm. Chlorkalium wurden in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt; das Chlorsilber wurde gut ausgewaschen, vom Filter herabgespült und mit Zinkstaub reduzirt; die Reduktion wurde durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und gelindes Erwärmen befördert.

Die so erhaltene Chlorzinklösung wurde vom Silber und überschüssigem Zink abfiltrirt und nach Zusatz von Bleihyperoxyd und 2—3 CC. 50% Essigsäure auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft. Nach nochmaligem Eindampfen mit

[1] Z. f. a. Ch. III. (1864). 331.

Wasser und einigen Tropfen Essigsäure wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Silbernitrat gefällt. Ich erhielt hierbei 0·6947 Grm. Chlorsilber und 0·0021 Grm. Silber, entsprechend 0·36259 Grm. Chlorkalium oder 99·94% der angewandten Menge.

Behandelt man Chloride mit starker Essigsäure bei Gegenwart von Bleihyperoxyd, so werden sie theilweise unter Chlorentwickelung zersetzt. Uebergiesst man z. B. ein Gemenge von festem Chlorkalium und Bleihyperoxyd mit 50%iger Essigsäure, so färbt sich dieselbe bald gelb und beim Erwärmen entweicht Chlor, schon am Geruche leicht erkennbar. Ich habe nachträglich auch den diesbezüglichen Versuch der Herren Müller und Kircher[1] in der Art ausgeführt, dass ich 0·4313 Grm. Chlorkalium mit Bleihyperoxyd und 100 CC. 25%iger Essigsäure 6 Stunden lang am Rückflusskühler kochte; das entweichende Chlor war schon nach kurzer Zeit an der Blaufärbung eines Streifens Jodkaliumstärkepapier erkennbar; nach sechsstündigem Kochen wurde auf dem Wasserbade eingedampft und im Rückstande das unzersetzte Chlorkalium bestimmt, es wurden so nur noch 0·39628 Grm. oder 91·88% gefunden.

Von 0·3104 Grm. Chlorkalium, welche nach Zusatz von Bleihyperoxyd und 50 CC. 25%iger Essigsäure auf dem Wasserbade abgedampft wurden, blieben nur 0·24424 Grm. oder 78·68% unzersetzt im Rückstande nachweisbar.

0·3038 Grm. Chlorkalium wurden mit Bleihyperoxyd und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit ganz verdampft war; im Rückstande wurden noch 0·29382 Grm. das sind 96·71% Chlorkalium gefunden; als die Flüssigkeit bereits auf einen kleinen Rest eingedampft war und ein Streifen Jodkaliumstärkepapier einige Zeit den Dämpfen ausgesetzt wurde, zeigte sich eine schwache Bläuung desselben. Bei einem anderen Versuche wurden 0·2988 Grm. Chorkalium mit Bleihyperoxyd und 50 CC. 5%iger Essigsäure auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft; im Rückstande wurden noch 0·29273 Grm. Chlorkalium, somit 98·63% der ursprünglich vorhandenen Menge gefunden.

---

[1] Berl. Ber. XV. 812.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, obwohl Chloride bei Gegenwart von Bleihyperoxyd durch starke Essigsäure zerlegt werden, die Zersetzung bei Anwendung von hinlänglich verdünnter Essigsäure vollkommen vermieden werden kann. In den obigen Versuchen, wo das Chlorkalium nicht die mindeste Zersetzung erlitten hatte, war die angewandte Essigsäure höchstens 2 bis 3%ig. Bei der Trennung der Chloride von Bromiden und Jodiden kann dieselbe jedoch auch noch schwächer sein, wenn ihre Menge nur hinreicht die Halogenwasserstoffsäuren in Freiheit zu setzen und das gebildete Bleioxyd zu lösen.

Was das Verhalten der Chloride zu Manganhyperoxyd und Essigsäure anbetrifft, so hat man auch hier festzuhalten, dass dieselben bei Anwendung stärkerer Essigsäure eine minimale Zersetzung erleiden.

0.2718 Grm. Chlorkalium wurden mit Manganhyperoxyd und 50 CC. 25%iger Essigsäure auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne abgedampft; im Rückstande fanden sich noch 0·27019 Grm. Chlorkalium, das sind 99·41% vor. 0·4097 Grm. Chlorkalium wurden mit Manganhyperoxyd und 50 CC. 5%iger Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und das Eindampfen nach Zusatz einer gleichen Menge Essigsäure wiederholt; der Rückstand wurde im Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Silbernitrat gefällt.

Die Menge des Chlorsilbers betrug 0·7849 Grm., die des Silbers 0·0022 Grm.; hieraus berechnen sich 0·40955 Grm. Chlorkalium oder 99·96%.

Bei Anwendung von verdünnter Essigsäure hat man somit nicht die geringste Zersetzung zu befürchten.

Verhalten der Bromide.

Auch Bromide werden durch Manganhyperoxyd und Essigsäure grösserer Concentration etwas angegriffen, ähnlich wie Chloride unter denselben Umständen durch Bleihyperoxyd; nur ist zu bemerken, dass die Zersetzung der Bromide durch Manganhyperoxyd bei gleicher Concentration der Essigsäure schwieriger vor sich geht, als die der Chloride durch Bleihyperoxyd. Bei Anwendung sehr verdünnter Essigsäure (2—3%) erleiden sie jedoch keine Zersetzung, wie aus folgenden zwei Versuchen hervorgeht:

0·1338 Grm. Bromkalium wurden mit Manganhyperoxyd und ungefähr 50 CC. 2—3%iger Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und diese Operation nach jedesmaligem Zusatz einer gleichen Menge Essigsäure noch zweimal wiederholt. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und aus dem Filtrate das Brom mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurden erhalten 0·2069 Grm. Bromsilber und 0·0025 Grm. Silber, entsprechend 0·13383 Grm. Bromkalium oder 100·02% der angewandten Menge.

0·1338 Grm. Bromkalium ebenso behandelt gaben 0·2078 Grm. Bromsilber und 0·0019 Grm. Silber, entsprechend 0·13374 Grm. Bromkalium oder 99·955%.

Wesentlich anders verhalten sich Bromide zu Bleihyperoxyd. Eine neutrale wässerige Lösung eines Bromalkalis erleidet durch Bleihyperoxyd keine sichtbare Veränderung, nicht einmal bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° C. Bei wiederholtem Eindampfen der neutralen Lösung mit Bleihyperoxyd tritt aber dennoch eine geringe Zersetzung ein, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

0·6473 Grm. Bromkalium wurden mit Bleihyperoxyd und Wasser dreimal auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Die Lösung des Rückstandes gab bei der Fällung mit Silbernitrat 1·010 Grm. Bromsilber und 0·0019 Grm. Silber, entsprechend 0·64166 Grm. Bromkalium, das ist 99·12% der angewandten Menge.

Säuert man jedoch die Lösung mit etwas verdünnter Essigsäure an, so findet sofort Ausscheidung von Brom statt, die durch Erwärmen begünstigt wird. Beim Kochen entweicht das Brom; wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt oder die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so gelingt es bei kleineren Brommengen (unter 0·5 Grm. Bromkalium entsprechend) dasselbe vollständig zu verjagen, wenn man das Eindampfen mit verdünnter Essigsäure noch ein- oder zweimal wiederholt.

Um die erforderlichen Mengenverhältnisse kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt: eine gewogene Menge Bromkalium wurde in ungefähr 50 CC. Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz einiger CC. verdünnter Essigsäure zum Kochen erhitzt und nach und nach mit geringen Mengen Bleihyperoxyd

versetzt, bis ein Theil desselben auch nach längerem Kochen unzersetzt blieb.

In drei Versuchen wurden verbraucht auf:

a) 1·0336 Grm. Bromkalium . . . . . 0·9913 Grm. PbO_2
b) 1·1555 „ „ . . . . . 1·2478 „ „
c) 1·1224 „ „ . . . . . 1·3098 „ „

Beim ersten Versuch (*a*) war etwas zu wenig Bleihyperoxyd zugesetzt worden, da nach 15 Minuten langem Kochen das noch ungelöste Bleihyperoxyd allmählich ganz in Lösung ging; beim zweiten (*b*) und dritten (*c*) Versuch wurde etwas zu viel Bleihyperoxyd genommen, welches auch bei längerem Kochen sich nicht veränderte. Auf gleiche Gewichtsmengen Bromkalium wurden somit in den drei Versuchen an Bleihyperoxyd verbraucht:

a) auf 119·1 (= 1 Mol.) KBr . . . . . 114·2 PbO_2
b) „ 119·1 (= 1 Mol.) KBr . . . . . 129·4 „
c) „ 119·1 (= 1 Mol.) KBr . . . . . 138·98 „

Die Gleichung

$$2\,KBr + PbO_2 = PbO + K_2O + 2\,Br$$

verlangt auf 119·1 Gewichtstheile Bromkalium 119·5 Th. Bleihyperoxyd, es kommt daher die im ersten Versuche gefundene Menge Bleihyperoxyd, wo letzteres sich eben noch löste, der theoretischen Zahl noch am nächsten.

Um die Menge des noch unzersetzten Bromkaliums zu bestimmen, wurden die im ersten und dritten Versuch erhaltenen Flüssigkeiten auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, im Rückstand das Bromkalium mit Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Silbernitrat gefällt. Im Versuch

a) wurden noch 0·14102 Grm. Bromkalium = 13·64%
c) „ „ 0·01904 „ „ = 1·696%

der angewandten Menge gefunden; das Brom konnte somit auch bei einem Ueberschuss von Bleihyperoxyd durch einmaliges Eindampfen mit verdünnter Essigsäure nicht vollständig entfernt werden.

Um zu prüfen, ob dies auch bei geringeren Brommengen der Fall ist, wurden 0·490 Grm. Bromkalium in Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz einiger CC. verdünnter Essigsäure zum Kochen erhitzt und allmählich mit Bleihyperoxyd versetzt, bis ein

Theil des letzteren unzersetzt blieb. Es wurden hierbei 0·5116 Grm. Bleihyperoxyd oder auf 1 Mol. (119·1 Gew. Th.) Bromkalium berechnet, 124·3 Th. Bleihyperoxyd verbraucht; die Flüssigkeit wurde sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung vom unzersetzten Hyperoxyd abfiltrirt und mit Silbernitrat gefällt; es wurden darin noch 0·01269 Grm. = 2·59% Bromkalium gefunden. In einem anderen Versuche, wo 0·9764 Grm. Bromkalium in Arbeit genommen wurden und das Eindampfen wiederholt wurde, blieben 0·02561 Grm. = 2·62% unzersetzt.

Hieraus ergiebt sich, dass durch ein einmaliges Eindampfen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure das Brom nicht vollständig ausgetrieben werden kann und dass bei grösseren Brommengen auch ein zweimaliges Eindampfen nicht zum gewünschten Ziele führt. Der Grund hiervon scheint darin zu liegen, dass, sobald grössere Mengen von Bleiacetat in Lösung sich befinden, diese die Zersetzung des Bromids erschweren, indem die Flüssigkeit dann nur bis zu einem dicken Syrup eingedampft werden kann. In solchen Fällen erspart man sich das mehrmalige Eindampfen und fällt das in Lösung gegangene Blei mit Schwefelwasserstoff heraus; das Filtrat vom Schwefelblei wird dann abermals mit Bleisuperoxyd und Essigsäure abgedampft, wobei schliesslich auch der letzte Rest des Bromids zerlegt wird; hievon habe ich mich durch qualitative Versuche überzeugt.

Bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Bromide bei Gegenwart von Essigsäure bildet sich unter Umständen auch Bromsäure; dies ist jedoch in den gewöhnlichen Fällen nicht zu befürchten, da man ja bei Analysen in der Regel nur mit verhältnissmässig geringen Mengen Brom zu thun hat. Bei gewöhnlichem Luftdruck bildet sich etwas Bromsäure, wenn man beispielsweise über ein Gramm Bromkalium von Anfang an mit viel Bleihyperoxyd und Essigsäure kocht. Wird Bromkalium mit der berechneten Menge Bleihyperoxyd und Essigsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 140° C. erhitzt, so gelingt es das Brom vollständig in Bromsäure überzuführen.

5 Grm. Bromkalium wurden mit 25 Grm. Bleihyperoxyd und 25 Grm. 30%iger Essigsäure zwei Stunden hindurch im geschlossenen Rohr auf 140° C. erhitzt; nach dieser Zeit war in der

Röhre neben unzersetztem Bleihyperoxyd eine geringe Menge eines weissen Salzes bemerkbar; nach weiteren zwei Stunden war das Hyperoxyd fast vollständig verschwunden und in schön weisses bromsaures Blei verwandelt; die über letzteren stehende Flüssigkeit war durch etwas freies Brom schwach gelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre war nur ein schwacher Druck bemerkbar. Es war somit nahezu sämmtliches Brom des angewandten Bromkaliums in Bromsäure verwandelt worden.

Die Zersetzung der Bromide durch Bleisuperoxyd erfolgt auch bei Anwesenheit anderer schwachen Säuren. So findet auf Zusatz von Borsäure eine allerdings nur schwache Einwirkung statt, so dass eine vollständige Zersetzung des Bromids nicht gelingt. Die Einwirkung der Borsäure ist so schwach, dass man beim Abdampfen Bromdämpfe gar nicht wahrnimmt.

Bleihyperoxyd zersetzt ferner Bromide auch bei Gegenwart von Ox alsäure unter Bromausscheidung. Da Oxalsäure auch durch Bleihyperoxyd allein unter Kohlensäureentwickelung zersetzt wird, schien die letztere zur schnelleren Austreibung des Broms sehr erwünscht, leider aber erfolgt die Zersetzung der Oxalsäure rascher, als die des Bromid's und wird das Bleioxalat durch Bleihyperoxyd nur schwer und unter starkem Aufschäumen zerlegt. Ferner scheinen Chloride durch Oxalsäure und Bleihyperoxyd auch zum Theil zersetzt zu werden, so dass dieselbe bei der Trennung von Bromiden und Chloriden nicht anwendbar ist.

Verhalten der Jodide.

Eine neutrale Lösung von Jodkalium mit Bleisuperoxyd versetzt, färbt sich nach längerem Stehen braun, besonders bei gelindem Erwärmen. Durch das Hyperoxyd wird das Jodkalium zum Theil zerlegt, indem Jod ausgeschieden wird und sich etwas Bleioxydjodblei bildet. Die über dem Bleihyperoxyd befindliche Flüssigkeit reagirt alkalisch, was sich wahrnehmen lässt, wenn dieselbe abfiltrirt und zur Entfernung des Jodes dann mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt wird. Die alkalische Reaction kann man auch erkennen, wenn man vorsichtig eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung zusetzt und dann erst mit Lackmuspapier prüft. Bei gewöhnlichem Druck wird jedoch

nur ein kleiner Theil des Jodkaliums zersetzt, gleichzeitig entsteht aber auch eine geringe Menge Jodsäure, da die durch Natriumhyposulfitlösung entfärbte Flüssigkeit nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder durch ausgeschiedenes Jod gelb wird.

3·6432 Grm. Jodkalium wurden in wenig Wasser gelöst, in gelinder Wärme mit Bleihyperoxyd digerirt und nach sechsstündiger Einwirkung auf 300 CC. verdünnt und absitzen gelassen.

50 CC. der Lösung brauchten 2·2 CC. $^1/_{10}$ Norm. $Na_2S_2O_3$

300 CC. „ „ somit 13·2 CC. $^1/_{10}$ „ „ „ „

das heisst, es waren in der Lösung 0·16764 Grm. freies Jod vorhanden, diese entsprechen einer Zersetzung von 0·21925 Grm. Jodkalium; es waren somit nur 6·02% des Jodkaliums zersetzt worden.

Beim Erhitzen von Jodkalium mit Bleisuperoxyd und Wasser im geschlossenen Rohr findet auch keine stärkere Zersetzung desselben statt, es wird nur das ausgeschiedene Jod vom Hyperoxyd stärker oxydirt.

3 Grm. Jodkalium wurden mit 6 Grm. Bleisuperoxyd und Wasser im geschlossenen Rohr mehrere Stunden hindurch auf 200° C. erhitzt. Nach dem Erhitzen hatte das Hyperoxyd eine hellere Farbe, und die über demselben befindliche Flüssigkeit war gelb gefärbt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurden für das Filtrat 0·4 CC. $Na_2S_2O_3$-lösung verbraucht, entsprechend 0·00508 Grm. Jod oder 0·00664 Grm. Jodkalium; sodann wurde angesäuert, wobei wieder Jodausscheidung eintrat, ein Zeichen, dass in der Lösung auch Jodsäure sich befand; zur Bindung dieses Jods waren 18 CC. $Na_2S_2O_3$-lösung nothwendig, entsprechend 0·0381 Grm. Jod oder 0·04983 Grm. Jodkalium, das in der Lösung als Kaliumjodat enthalten war. Das Bleihyperoxyd wurde mit Natriumcarbonatlösung ausgekocht, wobei es seine ursprüngliche Farbe wieder erhielt und die filtrirte alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Zehntel-Natrium-Hyposulfit titrirt; es waren davon 5·0 CC. erforderlich, diese entsprechen 0·0635 Grm. Jod oder 0·08305 Grm. Jodkalium. Es wurden somit im Ganzen 0·13952 Grm. Jodkalium, das ist 4·65% der angewandten Menge durch das Bleihyperoxyd zersetzt.

Eine vollständige Zerlegung erleiden Jodide, wenn man sie mit Bleihyperoxyd und Essigsäure behandelt. Zur Ermittelung der Mengenverhältnisse dienten folgende Versuche.

Jodkalium wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt, erwärmt und in dieselbe nach und nach Bleihyperoxyd eingetragen. Die ersteren Partien des letzteren lösen sich sofort auf und bewirken einen Niederschlag von krystallinischem Jodblei unter gleichzeitiger Jodausscheidung.

Wird mit dem Zusatz von Bleihyperoxyd fortgesetzt, so wird allmählich auch das Jodblei zerlegt und schliesslich erhält man eine in mässiger Wärme klare Lösung. Dieser Punkt tritt ein, wenn durch das Bleihyperoxyd so viel Jod ausgeschieden ist, dass es mit dem noch unzersetzten Jodkalium die Verbindung $KJ.J_2$ eingehen und als solche in Lösung bestehen kann, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

a) 3 Grm. Jodkalium brauchten dazu 1·518 Grm. PbO_2
b) 3 „ „ „ „ 1·6249 „ „
c) 6 „ „ „ „ 2·8272 „ „

Nach den Gleichungen

$$PbO_2 + 4KJ = PbJ_2 + J_2 + 2K_2O$$
$$PbO_2 + PbJ_2 = 2PbO + J_2$$
$$2KJ + 2J_2 = 2KJ.J_2$$

werden somit genau zwei Dritttheile des angewandten Jodkaliums zerlegt werden müssen, um eine klare Lösung zu geben, d. h. auf 3 Grm. Jodkalium hätten 1·4388 Grm. Bleihyperoxyd verbraucht werden sollen, was mit den Versuchen vollständig übereinstimmt, da in den beiden Fällen *a*) und *b*) bereits etwas überschüssiges Hyperoxyd zugesetzt worden war, was eine Ausscheidung von festem Jod zur Folge hatte.

Wird mehr Bleisuperoxyd zugesetzt als obigen Gleichungen entspricht, so wird auch die Verbindung $KJ.J_2$ zerlegt, es scheidet sich mehr Jod aus, als das noch vorhandene Jodkalium zu lösen vermag und es setzt sich dasselbe in Form grauer Krystallblättchen zu Boden; diese enthalten jedoch, solange nicht die der Gleichung

$$6KJ + 3PbO_2 = 3PbO + 3K_2O + 6J$$

entsprechende Menge Bleihyperoxyd eingetragen wurde, noch immer etwas Jodblei eingeschlossen. Wird die auf diese Art behandelte Flüssigkeit einige Zeit zum Kochen erhitzt, so entweicht das Jod vollständig.

1·5928 Grm. Jodkalium wurden in Wasser gelöst und nach Zusatz von Essigsäure gelinde erwärmt, und so lange mit Bleihyperoxyd in kleinen Partien versetzt, als dieses sich noch vollständig löste; es wurden hierbei 0·8185 Grm. verbraucht. Sodann wurde zum Kochen erhitzt und mit dem Zusatz des Bleihyperoxyds so lange fortgesetzt, bis ein geringer Theil desselben unzersetzt blieb und das Jod vollständig ausgetrieben war; diese Menge betrug 0·385 Grm.

Nach obigen Gleichungen hätten an Bleihyperoxyd verbraucht werden sollen

a) bis zur Bildung der Verbindung KJ. J_2 . 0·76393 Grm.
b) bis zur vollständigen Zersetzung des KJ . 0·38197 „
Im Ganzen . 1·14590 Grm.

Es wurden verbraucht:

a) 0·8185 Grm.
b) 0·3850 „
Im Ganzen . 1·2035 Grm.

In Anbetracht dessen, dass in warmer Lösung operirt und dass das Bleihyperoxyd in geringem Ueberschuss zugesetzt werden musste, zeigen diese Zahlen noch eine hinlänglich befriedigende Uebereinstimmung.

Bei einem Ueberschuss von Bleihyperoxyd entsteht in der Kälte kein jodsaures Blei; beim Kochen jedoch wird das Jod zum Theil oxydirt und es bilden sich beträchtliche Mengen von jodsaurem Blei und zwar verhältnissmässig umsomehr, je mehr Jod vorhanden ist, so dass bei geringen Mengen das Jod sogar vollständig ohne oxydirt zu werden ausgetrieben werden kann. Die Bildung von Jodsäure durch Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Jodkalium wurde schon von Schönbein beobachtet.[1]

[1] J. f. pr. Ch. 74. 318.

Wie viel Jodsäure sich schon bei gewöhnlichem Druck bilden kann, geht aus folgendem Versuch hervor:

3 Grm. Jodkalium wurden in Wasser gelöst und mit Bleihyperoxyd und Essigsäure gekocht, bis keine Joddämpfe mehr bemerkbar waren; sodann wurde abfiltrirt und der Niederschlag ausgewaschen. Die beträchtliche Bildung der Jodsäure gab sich schon an der helleren, mehr grauen Färbung, welche das Bleihyperoxyd angenommen hatte, zu erkennen, ferner daran, dass die Flüssigkeit beim Kochen stark schäumte und Neigung zum Ueberlaufen zeigte. Das Filtrat gab mit Silbernitrat kaum eine Trübung mehr, ein Beweis, dass sämmtliches Jodkalium zersetzt worden war, was leicht begreiflich ist, da Jodkalinm bei Gegenwart von Essigsäure auch durch jodsaures Blei unter Jodausscheidung zersetzt wird, die Gegenwart des Jodates in saurer Flüssigkeit somit die Abwesenheit von unzersetztem Jodkalium bedingt. Das Gemenge von Bleihyperoxyd und Bleijodat wurde mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gekocht, die Lösung filtrirt und auf 300 CC. verdünnt; 50 CC. derselben brauchten nach Zusatz von Jodkalium und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 70 CC. $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$,

300 CC. erfordern somit 420 CC. $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Nach der Gleichung

$$5KJ + KJO_3 = 6J + 3K_2O$$

entsprechen 6 × 127 Th. Jod einem Mol. = 166·1 Th. Jodkalium, das zu jodsaurem Kali oxydirt worden war,

6000 CC. $Na_2S_2O_3$ entsprechen somit 16·61 Grm. KJ

oder 420 CC. $Na_2S_2O_3$ „ „ 1·163 „ „

Es waren somit 1·163 Grm. Jodkalium oder 38·8% der angewandten Menge in Jodat übergeführt worden.

Die Oxydation des Jodes gelingt um so leichter, je länger dieses mit dem Bleihyperoxyd in Berührung bleibt und ist eine vollständige, wenn man Jodkalium mit Bleihyperoxyd und Essigsäure im geschlossenen Rohr erhitzt.

5 Grm. Jodkalium wurden mit 20 Grm. Bleihyperoxyd und 20 Grm. 30%iger Essigsäure zwei Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt; in dem aus dem Luftbade hervorragenden Theil

des Rohrs war etwas Jod sublimirt; nach tüchtigem Umschütteln wurde durch weitere zwei Stunden erhitzt. In der Röhre war nun kein Jod mehr sichtbar und sämmtliches Bleisuperoxyd war in ein gelblichweisses Pulver verwandelt; die über letzterem befindliche Flüssigkeit war kaum gelblich gefärbt; beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung zerlegt. In der Lösung konnte die Jodsäure an ihren gewöhnlichen Reactionen erkannt werden. Jodkalium konnte nicht mehr nachgewiesen werden, es war somit die Gesammtmenge des angewandten Salzes in Jodat umgewandelt worden.

Viel schwächer als Bleihyperoxyd wirkt Manganhyperoxyd auf Jodide ein, indess werden letztere durch dieses schon in neutraler Lösung unter Jodausscheidung theilweise zerlegt. Die Zersetzung geht auch bei Gegenwart von Essigsäure viel langsamer vor sich, namentlich ist keine Bildung von Jodsäure bemerkbar. Letzterer Umstand ist desshalb wichtig, weil dieses Verhalten gestattet, auch grössere Mengen Jodide von Bromiden und Chloriden zu trennen und es obendrein auch eine gleichzeitige Bestimmung des frei gewordenen Jodes gestattet. Erhitzt man Jodkalium mit Manganhyperoxyd und Essigsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 150° C., so wird es vollständig zersetzt und beinahe sämmtliches Jod scheidet sich in schönen grossen Blättchen in dem ausserhalb des Röhrenofens befindlichen Theil des Rohrs ab; die Bildung von Jodsäure ist auch in diesem Falle nicht zu bemerken.

Gemenge von Jodiden und Bromiden verhalten sich in essigsaurer Lösung zu Manganhyperoxyd wie Jodide allein, d. h. es wird nur Jod ausgeschieden. Bei Anwendung von Bleihyperoxyd findet gleichzeitige Ausscheidung von Brom und Jod statt, welche wieder auf einander unter Bildung von Jodsäure einwirken. Letzteres geschieht schon in der Kälte und es kann sogar nahezu die ganze Menge des Jodes in Jodsäure übergeführt werden, so dass beim Erhitzen fast nur noch Brom entweicht; dieses Verhalten ist bei der Bestimmung von Chloriden neben Bromiden und Jodiden wohl zu beachten, indem die Bildung von Jodsäure möglichst vermieden werden muss. Dies erreicht man am besten dadurch,

dass man das Bleihyperoxyd zur kochenden essigsauren Lösung nur in kleinen Partien einträgt, um allmählich erst das Jodid und dann das Bromid zu zersetzen. Vollständig verhindern lässt sich jedoch die Bildung von Jodsäure auch hiebei nicht. Ob sich gleichzeitig auch Bromsäure bildet, habe ich nicht bemerken können, doch halte ich es für sehr wahrscheinlich.

Bestimmung des Chlors neben Brom.

Bei geringen Mengen von Brom genügt es, das Gemenge von Chlorid und Bromid mit Bleihyperoxyd und 2—3%iger Essigsäure zwei- bis dreimal auf dem Wasserbade einzudampfen. Bei grösseren Mengen Bromid ist eine vollständige Zersetzung desselben ziemlich schwer zu bewerkstelligen und sollen diese Fälle weiter unten bei der Trennung des Chlors von Brom und Jod besprochen werden.

0.2000 Grm. Chlorkalium wurden mit 0·2 Grm. Bromkalium gemengt und nach Zusatz von Bleihyperoxyd mit ungefähr 50 CC. der verdünnten Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und letztere Operation mit derselben Menge Essigsäure noch einmal vorgenommen. Der Rückstand wurde in mit Essigsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und mit Silbernitrat gefällt; es wurden erhalten 0·3793 Grm. Chlorsilber und 0·0045 Grm. Silber; diese entsprechen 0·20028 Grm. Chlorkalium, mithin 100·14% der angewandten Menge.

0·6909 Grm. Chlorkalium und 0·30 Grm. Bromkalium wurden mit Bleihyperoxyd und circa 100 CC. obiger verdünnter Essigsäure in einem Kolben so lange gekocht, bis kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar war; gleichzeitig wurde ein mässiger Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die Operation dauerte ungefähr eine halbe Stunde. Sodann wurde filtrirt und im Filtrate das Chlorkalium wie im vorhergehenden Versuch bestimmt. Die Menge des Chlorsilbers betrug 1·3222 Grm., die des Silbers 0·0036 Grm., diese entsprechen 0·68982 Grm. oder 99·84% Chlorkalium.

Bestimmung des Chlors neben Jod.

Diese wird auf dieselbe Weise ausgeführt wie die Bestimmung des Chlors neben Brom; ist die Menge der Jodide gering,

so wendet man Bleihyperoxyd an, bei grösseren Mengen ist Manganhyperoxyd vorzuziehen. Das Eindampfen mit verdünnter Essigsäure muss auch hier mehrmals vorgenommen werden; die Austreibung des Jodes beschleunigt man, indem man die Flüssigkeit anfangs einige Minuten in einem Kölbchen kocht, doch kann dieses nur bei Anwendung von Bleihyperoxyd geschehen, da bei Anwendung von Manganhyperoxyd sehr bald heftiges Stossen eintritt. Im letzteren Fall erhitzt man in einem Becherglas auf dem Wasserbade und leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Die Bestimmungen fallen gut aus, selbst wenn grosse Jodmengen neben wenig Chlor vorhanden sind.

0·2000 Grm. Chlorkalium und 0·20 Grm. Jodkalium wurden mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft und das Eindampfen mit Essigsäure noch zweimal vorgenommen. Sodann wurde im Rückstand das Chlor bestimmt; es wurden erhalten 0·3798 Grm. Chlorsilber und 0·0036 Grm. Silber, daraus berechnen sich 0·19992 Grm. Chlorkalium = 99·96%.

0·5460 Grm. Chlorkalium und 0·40 Grm. Jodkalium wurden mit Bleihyperoxyd und Essigsäure in einem Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt und gleichzeitig ein schwacher Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Letztere wurde dann eingedampft und im Rückstand das Chlor wie gewöhnlich bestimmt. Das Gewicht des Chlorsilbers betrug 1·0448 Grm., das des Silbers 0·0037 Grm., entsprechend 0·5457 Grm. Chlorkalium oder 99·94%.

0·4000 Grm. Chlorkalium und 0·20 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand ergab 0·7597 Grm. Chlorsilber und 0·0057 Grm. Silber, diese entsprechen 0·39886 Grm. Chlorkalium oder 99·71%.

0·3518 Grm. Chlorkalium und 0·40 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure in einem Becherglase auf dem Wasserbade erhitzt und gleichzeitig ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet; schliesslich wurde letztere zur Trockne verdampft. Gewicht des Chlorsilbers = 0·6766 Grm. Silber = 0·0009 Grm.; hieraus berechnen sich 0·35235 Grm. Chlorkalium = 100·15%.

0·0695 Grm. Chlorkalium mit 1·00 Grm. Jodkalium gemengt wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure auf dem Wasserbade dreimal eingedampft und im Rückstand das Chlor bestimmt; es wurden erhalten 0·1296 Grm. Chorsilber und 0·0035 Grm. Silber = 0·06978 Grm. Chlorkalium oder 100·4%.

Bei Anwendung von Bleihyperoxyd erhält man, wenn wenig Chlor neben viel Jod zu bestimmen ist, etwas zu hohe Resultate, wie sich aus folgendem Versuch ergibt:

0·0940 Grm. Chlorkalium und 1·6820 Grm. Jodkalium wurden in 100 CC. 2—3%iger Essigsäure gelöst und die Lösung während des Kochens allmählich mit kleinen Portionen Bleihyperoxyd versetzt, bis letzteres in geringem Ueberschuss vorhanden war, sodann wurde, ohne zu filtriren, in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft und das Eindampfen mit Essigsäure noch zweimal wiederholt. Der Rückstand ergab 0·1825 Grm. Chlorsilber und 0·0017 Grm. Silber; hieraus berechnen sich 0·00604 Grm. Chlorkalium oder 102·16%.

In diesem Versuche hatte sich, trotzdem das Bleihyperoxyd nur nach und nach eingetragen worden war, Jodsäure gebildet, deren Gegenwart schon durch den weissen Niederschlag von Bleijodat, das mit dem noch unzersetzten Hyperoxyd gemengt war, sich zu erkennen gab.

Bestimmung von Brom neben Jod.

Diese Bestimmung ist sehr leicht auszuführen; man dampft das Gemenge von Bromid und Jodid mit Manganhyperoxyd und verdünnter Essigsäure mehrmals auf dem Wasserbade ein, und leitet, wenn man die Trennung beschleunigen will, gleichzeitig einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, wie dies bei der Trennung von Chlor und Jod bereits angegeben wurde.

0·5877 Grm. Bromkalium und 0·5 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und Essigsäure dreimal auf dem Wasserbade eingedampft. Im Rückstand wurde das Bromkalium bestimmt; die Fällung mit Silbernitrat ergab 0·9247 Grm. Bromsilber und 0·0019 Grm. Silber, diese entsprechen 0·58790 Grm. Bromkalium oder 100·03%.

0·5998 Grm. Bromkalium mit 1·0 Crm. Jodkalium gemengt und wie im vorhergehenden Versuch behandelt, gaben

0·9376 Grm. Bromsilber und 0·0054 Grm. Silber, entsprechend 0·59993 Grm. Bromkalium oder 100·02% der angewandten Menge.

Bestimmung des Chlors neben Jod und Brom.

Man kann dieselbe auf zweierlei Art bewerkstelligen. Entweder man kocht mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure, wobei Jodide und Bromide gleichzeitig zerlegt werden oder man verjagt erst das Jod durch Eindampfen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure und dann das Brom durch Wiederholung derselben Operation nach Zusatz von Bleihyperoxyd.

Behandelt man auf erstere Art, so wird durch die gegenseitige Einwirkung von Jod und Brom Jodsäure gebildet; um deren Entstehung möglichst zu verhüten, ist es gut, das Bleihyperoxyd in kleinen Antheilen in die kochende Lösung einzutragen. Nachdem man ungefähr eine halbe Stunde gekocht und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt hat, fällt man das in Lösung gegangene Blei, ohne vorher abzufiltriren, mit Schwefelwasserstoff heraus, erwärmt nach der Fällung einige Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt, nachdem man noch einmal Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet hat, ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade ganz eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure übergossen und nach Zusatz von etwas Bleihyperoxyd eingedampft. Das Eindampfen wird auf jeden Fall noch einmal wiederholt. Der Rückstand wird schliesslich in Wasser gelöst und nach dem Filtriren das Chlor mit Silbernitrat ausgefällt.

Verfährt man auf die zweite Art, so dampft man das Gemenge der Halogenverbindungen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure mehrmals auf dem Wasserbade ab, verjagt dann das Brom, indem man, ohne zu filtriren, mehrere Mal mit Bleihyperoxyd und Essigsäure eindampft und im Rückstand das Chlor auf gewöhnliche Weise bestimmt. Diese Methode ist insofern besser, als alles Jod und Brom ohne Bildung von Sauerstoffsäuren ausgetrieben wird und sie möglicherweise die gleichzeitige Bestimmung dieser zwei Halogene gestattet; sie gibt ferner, wie aus den Analysen ersichtlich, auch genauere Resul-

tate, doch hat sie den Uebelstand, dass bei der Zerlegung der Jodide durch Manganhyperoxyd Mangan in Lösung geht, welches bei der nachfolgenden Behandlung mit Bleihyperoxyd als Mangandioxyd oder richtiger als ein Mangandioxyd-Bleihyperoxyd von der Formel $MnO_2 + 4\ Pb\ O_2$ ausgefällt wird. Dieser Niederschlag lässt sich ziemlich schwer auswaschen, erst nach längerer Behandlung mit kochendem Wasser erhält man Filtrate, die mit Silbernitrat nicht mehr opalisiren, so dass man grosse Flüssigkeitsmengen erhält, was jedenfalls nicht angenehm ist.

0·8000 Grm. Chlorkalium wurden mit 0·08 Grm. Bromkalium und 0·08 Grm. Jodkalium gemengt, in verdünnter ($2^1/_2$ %iger) Essigsäure gelöst und nach Zusatz von Bleihyperoxyd längere Zeit gekocht, und die Lösung schliesslich, ohne vorher zu filtriren, auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt; das Filtrat vom Schwefelblei wurde eingedampft und der Rückstand nach Zusatz von Bleihyperoxyd dreimal mit verdünnter Essigsäure eingedampft. Bei der Fällung mit Silbernitrat wurden erhalten 1·5315 Grm. Chlorsilber und 0·0040 Grm. Silber; hieraus berechnen sich 0·79893 Grm. Chlorkalium oder 99·86%.

0·8 Grm. Chlorkalium, 0·08 Grm. Brom-, und 0·08 Grm. Jodkalium wurden mit Manganhyperoxyd und 5%iger Essigsäure zweimal eingedampft, dann Bleihyperoxyd zugesetzt und mit $2^1/_2$ %iger Essigsäure dreimal eingedampft. Die Fällung mit Silbernitrat ergab 1·5395 Grm. Chorsilber und 0·0033 Grm. Silber, diese entsprechen 0·80260 Grm. Chlorkalium gleich 100·32%.

Weniger günstige Resultate erhält man, wenn neben wenig Chlor grössere Mengen von Brom und Jod zugegen sind; in solchen Fällen muss unbedingt zuerst mit Manganhyperoxyd das Jod und dann mit Bleihyperoxyd das Brom ausgetrieben werden. Würde man nur mit Bleihyperoxyd behandeln, so bekäme man viel zu hohe Resultate, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Angewandt			Gefunden: KCl.	
KCl	KBr	KJ	in Grm.	in Percent
0·1863	1·0	1·0	0·19375	104·00
0·3025	0·5	0·5	0·31242	103·27
0·5125	0·5	0·5	0·5279	103·0

Bei aufeinander folgender Behandlung mit beiden Hyperoxyden erhält man selbst bei Gegenwart von viel Bromid und Jodid noch brauchbare Zahlen:

0·5393 Grm. Chlorkalium mit 0·6 Grm. Brom- und 0·6 Grm. Jodkalium wie angegeben erst mit Mangan-, dann mit Bleihyperoxyd behandelt, ergaben 1·0430 Grm. Chlorsilber und 0·0057 Grm. Silber entsprechend 0·54646 Grm. Chlorkalium oder 101·3%.

0·5157 Grm. Chlorkalium mit 0·5 Grm. Brom- und 0·5 Grm. Jodkalium ebenso behandelt gaben 0·9874 Grm. Chlorsilber und 0·0040 Grm. Silber, hieraus berechnen sich 0·51614 Grm. Chlorkalium oder 100·08%.

Wie aus vorstehenden Analysen ersichtlich ist, eignet sich diese Methode auf alle Fälle für die Trennung des Chlors von Jod und des Broms von Jod. Sie gibt ferner befriedigende Resultate bei der Bestimmung von relativ viel Chlor neben wenig Brom. Bei Gegenwart von viel Brom fallen die Resultate auch bei vorsichtigem Arbeiten um mehrere Percente zu hoch aus.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass es nicht nothwendig ist, das Chlor etwa durch Zerlegung des in der Lösung enthaltenen Bleisalzes mit Kaliumsulfat an Alkali zu binden, da man ja ohnehin stets mit heisser verdünnter Lösung arbeitet und die Löslichkeit des Chlorbleis durch verdünnte Essigsäure und Bleiacetatlösung, wie ich durch Versuche festgestellt habe, sehr bedeutend erhöht wird, so dass eine unvollständige Lösung des Bleisalzes nicht zu befürchten ist. Das überschüssig zugesetzte Manganhyperoxyd, wie auch das Bleihyperoxyd lassen sich sehr leicht auswaschen und geben die Filtrate schon nach kurzer Zeit mit Silbernitrat nicht die geringste Trübung mehr.

Es liegt auf der Hand, dass man bei der Trennung der Chloride von Bromiden und Jodiden auch das entweichende Brom oder Jod auffangen und so in ein und derselben Gewichtsmenge zwei, beziehungsweise alle drei Halogene bestimmen könnte. Was die gleichzeitige Bestimmung von Jod neben Chlor oder neben Brom anbetrifft, so habe ich bereits vollkommen befriedigende Resultate erhalten, nur für das Brom sind die bisher erhaltenen Zahlen noch etwas zu niedrig ausgefallen (96·0 und 97·4%); ich hoffe jedoch auch hier bald zum gewünschten Ziele zu gelangen und sollen die erhaltenen Resultate zum Gegenstand einer späteren Mittheilung gemacht werden.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

IV. Mittheilung.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. III.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

Schon zu einer Zeit, in der die Constitution der Chinaalkaloïde so gut wie unbekannt und, wie ich zeigte[1], sogar die Zusammensetzung zweier derselben unrichtig angenommen war, ist das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ häufig als ein Oxyderivat des Cinchonins betrachtet worden.

Diese Auffassung basirte auf der damals und noch lange nachher allgemein giltigen Ansicht, die Formel des Cinchonins wäre $C_{20}H_{24}N_2O_1$, veranlasste verschiedene erfolglose Versuche durch Hydroxylirung des Cinchonins Chinin zu erhalten, war aber in dem Augenblicke hinfällig, in dem die thatsächliche Zusammensetzung des Cinchonins und des isomeren Cinchonidins bekannt wurde.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte der vier wichtigsten Chinaalkaloïde hat nun gezeigt,[2] dass diese alte Vorstellung allerdings sehr zufällig der Wahrheit insofern nahekommt, als sie mit einer Modification die Beziehung von einem Theil des Chininmolecüls zu einem Theil des Cinchoninmolecüls[3] ausdrückt.

---

[1] Wien. Akad. Ber., II. Abth., 1878, Juli-Heft, ebenso Skraup und Vortmann, ebend.

[2] Skraup, Wien. Akad. Ber., II. Abth., 1879, Juli-Heft und 1881, Juli-Heft.

[3] Wenn hier neben dem Chinin stets nur das Cinchonin genannt wird, so soll damit durchaus nicht gesagt werden, dass letzteres und nicht etwa das isomere Chinchonidin dem Chinin näher stünde, im Gegentheil scheint letzteres fast wahrscheinlicher.

Cinchonin und Cinchonidin liefern mit Chromräure oxydirt, Cinchoninsäure, $C_{10}H_7NO_2$, das ist Chinolinmonocarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$, während Chinin und Chinidin eine andere, Chininsäure genannte Verbindung der Formel $C_{11}H_9NO_3$ liefern.

Letztere hat sich nun zweifellos als Methoxychinolincarbonsäure herausgestellt, und damit steht sicher, dass der eine Theil des Chininmolecüls zu einem Theil des Cinchoninmolecüls sich verhält wie die zwei genannten Säuren, oder einfacher ausgedrückt, wie der Methyläther eines basischen Phenols zur Base.

Dieses ist auch von Butlerow und Wischnegradsky[1] durch Untersuchung der basischen Spaltungsproducte von Chinin und Cinchonin bewiesen worden, wie sie beim Erhitzen der Alkaloïde mit Ätzkali entstehen.

Obige Beziehung machte die Ausdehnung der Glycerin-Chinolinsynthesen in einer bestimmten Richtung besonders wichtig.

Oxyderivate des Chinolins, und damit jener Körper, der einen Theil des Chininmolecüls ausmacht, waren zur Zeit als sich zeigte, wie leicht aus Anilin und Nitrobenzol Chinolin erhalten werden kann, so gut wie nicht bekannt.

Nur das Kynurin musste, nachdem Kretschy[1] gezeigt hatte, dass die Kynurinsäure eine Oxychinolincarbonsäure sei, als ein Oxychinolin angesehen werden, bei dem aber die Stellung der Hydroxylgruppe unbekannt war und noch ist.

Wenn nun Nitro- und Amidophenole mit Glycerin in derselben Art reagiren, wie Nitro- und Amidobenzol, dann waren Oxychinoline zu erwarten, die im Benzolkern substituirt sind; von den drei derart darstellbaren Verbindungen konnte aber möglicherweise eine identisch sein mit jenem Oxychinolin das in der Chininsäure und damit auch im Chinin enthalten ist. War ja doch nach der Oxydation der genannten Säure zur Tricarbonsäure des Pyridins mit Bestimmtheit anzunehmen, dass ihre Methoxylgruppe gleichfalls im stickstofffreien Rest des Chinolins befindlich ist.

---

[1] Ber. f. 1878, 1253 und f. 1879, 2093.

[2] Ber. f. 1879, 1673 und Monatshefte. II, 57.

Unmittelbar nachdem die Darstellung des Chinolins aus Anilin und Nitrobenzol sichergestellt war,[1] habe ich die Gewinnung von Oxychinolinen aus den drei Nitrophenolen mit Erfolg versucht, mannigfache Umstände verhinderten aber lange den Abschluss der Arbeit, von deren wichtigsten Resultaten ich indess auf privatem Wege Mittheilung gemacht habe. Diese hat nun Anregung gegeben, die Darstellung der Oxychinoline auch auf anderen Wegen zu versuchen, und so sind inzwischen schon einige Arbeiten erschienen, die über jene zum Theil eingehende Nachricht bringen.

So haben H. Weidel und A. Cobenzl[2] gefunden, dass die Cinchoninsäure zwei Sulfonsäuren liefert, und aus der α Säure eine Oxychinolincarbonsäure und ein Oxychinolin erhalten werden können, welch' letzteres sie α Chinophenol nannten, und Weidel[3] hat isomere Körper aus der β Sulfonsäure dargestellt.

K. Bedall und O. Fischer[4] benützten eine ähnliche, nur weniger umständliche Methode, indem sie analog der Darstellung aromatischer Phenole, durch Verschmelzen der Chinolinsulfonsäuren, zwei verschiedene Oxychinoline gewannen, von denen eines, das α Oxychinolin sehr ausführlich untersucht worden ist.

Wie schon Bedall und Fischer ausgesprochen haben, ist ihr α Oxychinolin identisch mit dem α Chinophenol von Weidel und Cobenzl, beide sind bestimmt identisch mit dem Ortho-, das β Chinophenol von Weidel vielleicht identisch mit dem Para-, das zweite bisher nicht beschriebene Oxychinolin von Bedall und Fischer zusammenfallend mit dem Metaoxychinolin dieser Mittheilung.

Es ist selbstverständlich, dass ich eine Priorität nicht reclamire, deren ich verlustig wurde, als die genannten Fachgenossen mit ihren Veröffentlichungen die meine überholten, ich glaubte aber mit Recht bemerken zu dürfen, dass meine Beobachtungen nicht nur älteren Datums, sondern auch von Einfluss auf die von Anderen bereits publicirten gewesen sind.

---

[1] Monatshefte I, 316.
[2] Wien. Monatsh. I, 844.
[3] Ebend. II.
[4] Ber. Ber. f. 1881, 442, 1366, 2570, für 1882.

Darstellung der Oxychinoline.

Die Verwandlung von Amido-, respective Nitrophenol in Oxychinolin erfolgt bei den drei isomeren Verbindungen in gleicher Weise, nur die Isolirung der Producte aus den Reactionsmassen ist verschieden.

Anfänglich kamen bei der Reaction die freien Amidophenole (*-o-* und *-p-*) in Anwendung, später ausschliesslich nur ihre Salzsäureverbindungen.

Beide müssen, um günstige Ausbeuten zu erzielen, nahezu vollständig rein sein, denn schon geringe Beimengungen drücken die Ausbeuten ganz ausserordentlich.

Es ist nun aber gar nicht so schwierig, selbst grössere Mengen von salzsaurem Amidophenol und selbst aus nicht vollständig reinem Nitrophenol vermittelst Zinn und Salzsäure darzustellen, wenn einigermassen rasch gearbeitet, insbesondere dafür Sorge getragen wird, dass die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit Luft möglichst wenig in Berührung kommt. Diess ist einfach dadurch zu erreichen, dass zunächst durch Decantation später erst am Filter gewaschen, die Concentrirung der Lösung über freiem Feuer ausschliesslich in Kolben vorgenommen wird, durch die ein mässiger Schwefelwasserstoffstrom geht, endlich beim Umfüllen neue Gefässe früher mit Schwefelwasserstoffwasser ausgespült werden. Wird derart verfahren, lassen sich bequem 200 Grm. Nitrophenol in zwei Tagen bis zur ersten Krystallisation des Amidosalzes verarbeiten und diese ist beim *-o-* und *-p-* Amidophenol absolut farblos und nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure vollständig rein. Die Mutterlauge besitzt meist eine grünliche Färbung und liefert eine schwach gefärbte zweite Krystallisation, die aber zur Darstellung des Oxychinolins noch verwendet werden kann, dunklere Krystallisationen, wie sie aus den späteren Mutterlaugen kommen oder sonst bei unachtsamen Arbeiten, bei längerem Aufbewahren entstehen, oder aus Fabriken bezogen werden, sind hiezu jedoch nicht geeignet. Ihre Reinigung wollte lange nicht gelingen, schliesslich zeigte sich aber, dass sie auf eine Art leicht erreichbar ist, die auch bei vielen anderen aromatischen Aminen, dann in der ganzen Chinolinreihe mit Vortheil benützt werden

kann, dass nämlich die wässerige warme Lösung des Chlorhydrates mit etwas Zinnchlorür versetzt, und dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Das Filtrat ist je nach der ursprünglichen Färbung farblos bis schwach gelbbraun und muss häufig, so bei den Amidophenolen, wieder im schwachen Schwefelwasserstoffstrome kochend concentrirt werden; sollte die Krystallisation noch erheblich gefärbt sein, erreicht die einmalige Wiederholung des Verfahrens den gewünschten Zweck.

Das Zinnchlorür, respective das Zinnsulfür wirken hiebei zum mindesten häufig reducirend, denn oft sieht man schon eine starke Entfärbung unmittelbar nach Zusatz des ersteren zur heissen Lösung, und bei kleinen Zinnmengen wird durch Schwefelwasserstoff nur Zinnsulfid gefüllt, bei grösseren anfänglich dieses und später erst Zinnsulfür. Endlich muss noch bemerkt werden, dass, wenn man aus sehr stark braunen Lösungen das Zinn mit Schwefelwasserstoff fällt, es, auch bei genügender Berücksichtigung von Concentration der freigewordenen Säure etc., in der Regel lange dauert, bevor die Fällung beginnt.

Bei Darstellung des *-m-* Amidophenols ist trotz grosser Vorsicht beim Einkochen eine röthliche Färbung nicht zu vermeiden, indess ist die erste Krystallisation kaum gefärbt, die Mutterlaugen vermittelst Zinnchlorür wieder leicht zu reinigen. Das Krystallisiren des salzsauren *-m-* Amidophenols erfolgt aus zu stark concentrirter Lösung sehr schwierig, weit leichter und vollständiger beim Stehen der mässig eingedampften über Schwefelsäure.

Nebenbei bemerkt geht das Zinnchlorürdoppelsalz des *-p-* Amidophenols beim Schütteln der wässerigen Lösung mit Äther in diesen in beträchtlicher Menge über.

Zur Darstellung der Oxychinoline empfiehlt es sich, auf 7 Theile Nitrophenol, 15 Theile Amidophenolsalzsäuresalz, 25 Theile Glycerin und 20 Theile englische Schwefelsäure in einem Kolben zu mischen und unter Rückflusskühlung auf dem Sand- oder Asbestbade bis zum mässigen Sieden zu erhitzen. Bei den *-o-* Verbindungen genügt drei- bis vierstündiges Kochen, bei den anderen ist fünf- bis sechsstündiges zu empfehlen, da sonst Amidophenol unzersetzt bleibt, dessen Trennung vom entstandenen Oxychinolin (am besten noch in Form des schwerer

löslichen Amidophenolchlorhydrates) zwar ausführbar, aber mit grossen Verlusten verbunden ist. Die Reactionsmasse wird noch warm in das zwei- bis dreifache Volum Wasser gegossen und, wie einzeln beschrieben, weiter verarbeitet.

-*o*- Oxychinolin.

Das -*o*- Oxychinolin entsteht aus -*o*- Amido- und Nitrophenol. Zur Isolirung desselben wird die verdünnte Rohlösung zunächst im Wasserdampfstrom destillirt, um unzersetztes Nitrophenol zu verjagen, von dem bei gut geleiteter Operation höchstens ein Siebentel wiedergewonnen wird.

Aus der rückständigen Flüssigkeit wird durch vorsichtige Neutralisation mit Ätzkali und Ätznatron, schliesslich mit Alkalicarbonat das Oxychinolin in Freiheit gesetzt. Kleinere Mengen können mit Äther ausgeschüttelt und nach Verjagung des Lösungsmittels durch irgend eine der folgenden Methoden gereinigt werden, nur ist dabei zu beachten, dass die ausgeschiedene feste Substanz bald von anhängender Flüssigkeit befreit wird, da sonst bei Luftzutritt Verharzung beginnt.

Bei Darstellung grösserer Mengen ist die Ausschüttlung mit Äther einerseits desshalb nicht räthlich, da das Oxychinolin sich in jenem nur schwierig löst, andererseits, wenn nicht der Zutritt von Luft beim Schütteln ganz vermieden wird, durch Oxydation eine humusartige Substanz entsteht, die theilweise von der ätherischen Oxychinolinlösung aufgenommen wird und die weitere Reinigung sehr erschwert. Am besten wird das in der Wärme ölig ausfallende Oxychinolin durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Zweckmässig ist es, hiebei zwischen Kolben und Kühlrohr eine Vorlage einzuschalten, in der sich ein gefärbtes Product ansammelt, zuerst nur mit Luft und erst das mit dem Kühlrohr dicht verbundene Sammelgefäss, sowie einen mit demselben verbundenen Liebig'schen Kühler mit Wasser zu kühlen.

Ein Verstopfen des Liebig'schen Kühlers ist so leicht zu beheben, bei guter Kühlung der Vorlage übrigens auch gefahrlos und erhält man so ein lichtgelbes, wässeriges Destillat, je nach der Temperatur untermischt mit zolllangen Nadeln von weisser Farbe, oder mit einem gelben, schweren Öl, das nach dem

Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung von reinem Material und vorsichtiger Destillation kann sofort nahezu chemisch reines Product erhalten werden, weniger reines, das bräunlichgelb gefärbt ist, wird durch nochmalige Destillation mit Wasserdampf oder bequemer für sich destillirt, völlig rein.

Schneller noch, doch mit Verlust, kommt man zum Ziel, wenn das direct mit Sodalösung ausgefällte Oxychinolin, das in der Hitze rein ölig ausfallen muss, wiederholt destillirt wird.

Das -*o*- Oxychinolin ist in Wasser, besonders in der Kälte sehr schwer, in absolutem Alkohol leicht, in verdünntem Alkohol umso schwieriger löslich, je wasserhältiger er ist, alle Lösungsmittel nehmen in der Hitze weit mehr als in der Kälte auf. Aus Wasser und verdünntem Alkohol erhält man oft viele centimeterlange spröde Prismen, aus absolutem Alkohol compactere Krystalle. Äther löst schwierig, Benzol in der Wärme in allen Verhältnissen. Der Schmelzpunkt der reinsten Substanz, die bei 72° erweicht, wurde bei 73—74° gefunden, der Erstarrungspunkt, in der Regel bei 53—55°, selten etwas höher. Der Siedepunkt liegt bei 258·2° uncorr., 266·6° corr. (bei 752 Mm. Druck).[1] Unreines Oxychinolin zersetzt sich bei der Destillation theilweise, ganz reines so gut wie nicht.

Im directen Lichte färbt es sich allmälig röthlich, es riecht eigenthümlich phenolartig, schmeckt brennend, sublimirt aus seinen Lösungen und im festen Zustand sehr leicht, so dass geringe Mengen sich nach wenig Tagen vollständig verflüchtigen, und diess selbst im geschlossenen Raum.

Die Lösung in nahezu absoluten Alkohol, sowie die in Benzol sind vollkommen farblos, die erste wird schon nach Zusatz von wenig Wasser intensiv gelb gefärbt, nach Zusatz von viel Alkohol aber wieder farblos; auch die Lösungen in Säuren und Alkalien sind gelb. Diese Beobachtung habe ich selbst gemacht, als das

---

[1] Ich habe mich vergeblich bemüht, durch Umdestilliren, für sich oder mit Wasserdampf, und durch Sublimation im Kohlensäurestrom den von Bedall und Fischer beobachteten Schmelzpunkt 75—76 zu erhalten. Nebenbei bemerkt schmilzt nicht absolut reines Oxychinolin etwas höher, 74—75, dann beobachtet man bei wiederholtem Schmelzen der jedesmal erstarrten Probe Variationen von 0·5– 1° im Beginn des Schmelzens.

Oxychinolin wiederholt, durch Destillation mit und ohne Wasserdampf, Sublimation, Umkrystallisiren, Abscheidung aus der Acetverbindung etc. gereinigt wurde, so dass die Färbung wohl nicht einer Verunreinigung zugeschrieben werden kann.

Das Oxychinolin gibt eine Reihe charakteristischer Reactionen.

Eisenchlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung schwarzgrün, auf Zusatz von Natriumcarbonat wird die Färbung dunkler, endlich entsteht ein schmutzig braungrüner, feinflockiger Niederschlag.

Die Eisenchloridfärbung wird durch freie Essigsäure nicht, wohl aber durch Salzsäure verhindert.

Eisenoxydulsulfat fällt augenblicklich einen dunkelbraunrothen Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Eisessig sich auflöst, wobei die Eisenchloridgrünfärbung auftritt.

Von Ätzkalilösung wird das Oxychinolin besonders bei gelindem Erwärmen leicht und mit tief gelber Farbe aufgenommen, durch überschüssige Kalilauge werden feine, gelblichweisse Nädelchen gefällt, die nach Zusatz von Wasser oder Alkohol sich leicht lösen.

Barytwasser färbt die weissen Oxychinolinkrystalle lichtgelb ohne sie auch beim Kochen zu lösen; auch hier ist die Metallverbindung entstanden, denn beim Kochen tritt weder Schmelzung, noch Verflüchtigung der Krystalle ein.

Die Lösung des Oxychinolins in Ätzkali gibt mit Silbernitrat einen gelbflockigen, beim Stehen krystallinisch werdenden, mit Quecksilberchlorid einen orangegelb feinkrystallinischen, mit Bleinitrat einen lichtgelb flockigen, mit Chlorbaryum einen weissen, pulverigen Niederschlag. Kaliumbichromat fällt das Oxychinolin aus der kalischen Lösung, dieselbe wird, so lange die Färbung rein gelb ist, beim Kochen nicht im geringsten verändert, die rothe, Bichromat enthaltende, trübt sich durch ausgeschiedene missfärbig braune Flocken. In saurer Lösung dagegen wird das Oxychinolin von Chromsäure schon in der Kälte angegriffen, ebenso von Salpetersäure. (S. u. das Nitrooxychinolin.)

Das *-o-* Oxychinolin krystallisirt stets wasserfrei, die über $CaCl_2$ im Exsiccator getrocknete Substanz zeigte bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung:

1. 0·2558 Grm. lieferten 7000 Grm. CO_2 und 0·1084 Grm. H_2O
2. 0·2318 „ „ 0·6340 „ „ „ 0·1054 „ „

	Berechnet für C_9H_7NO	Gefunden 1.	2.
C	74·48	74·62	74·59
H	4·82	4·71	5·05

Salze des -o- Oxychinolins.

Sulfat. Die alkoholische Lösung der Substanz scheidet unmittelbar nach Zusatz der Menge concentrirter Schwefelsäure, die sich für das saure Salz berechnet, grosse lichtgelbe Prismen ab, die in absolutem Alkohol auch in der Hitze schwer, leicht jedoch in Wasser löslich sind und in wässeriger Lösung auch nach Zusatz von mehr Schwefelsäure keine Fluorescenz zeigen.

0·3840 Grm. verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·0278 Grm.
0·4826 „ gaben 0·4036 Grm. $BaSO_4$,
0·3560 „ „ 0·2938 „ „

Diese Zahlen stimmen für ein saures Salz mit 2 Mol. H_2O von denen nur eines über Schwefelsäure entweicht.

	Berechnet für $C_9H_7NO.H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden		
1 Mol. H_2O..	6·45	7·12	—	—
H_2SO_4	35·12	—	35·17	34·71

Nach den Erfahrungen indess, die beim Sulfat des -*p*-Oxychinolin gemacht wurden, ist es nicht unmöglich, dass das Sulfat nur 1 Mol. Wasser enthielt, ihm aber etwas Neutralsalz beigemischt war.

Chlorhydrat. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung des Oxychinolins hinterbleiben gelbe Krystalle, die leicht in Alkohol, concentrirter Salzsäure und noch besser löslich in Wasser sind. Sie enthalten Krystallwasser, das beim Stehen über Schwefelsäure nur theilweise entweicht, leicht jedoch bei 80°, bei welcher Temperatur indess allmälig auch die Trockensubstanz etwas zersetzt wird.

0·3484 Grm. lieferten 0·2460 Grm. AgCl und 0·0052 Grm. Ag

0·3430 Grm. verloren zuerst über H_2SO_4, dann zwei Stunden bei 80° getrocknet 0·0328 Grm.

	Berechnet für $C_9H_7NOClH+H_2O$	Gefunden
H_2O	9·02	9·56
HCl	18·29	18·50

Platindoppelsalz. Platinchlorid fällt aus der concentrirten und kalten Lösung der Salzsäureverbindung kleine gelbe Nädelchen, aus verdünnter und heisser aber entstehen allmälig lange seidenweiche Nadeln von goldgelber Farbe, die schon in heissem, Wasser beträchtlich auflöslich sind.

0·4137 Grm. verloren beim Trocknen auf 100° 0·0213 Grm. H_2O und hinterliessen 0·1100 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_9H_7NO)_2H_2Cl_6Pt+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$...	4·89	5·14
Pt .....26·44		26·63

Pikrinsäureverbindung. Die heisse alkoholische Lösung des *-o-* Oxychinolins lässt nach Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure gut ausgebildete, schöngelbe Prismen fallen, die in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem, fast nicht in Benzol löslich sind und bei 203—204° uncorr. schmelzen, nachdem sie von 170° etwa, stark sinterten.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, vor der Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0·2584 Grm. gaben 0·4519 Grm. CO_2 und 0·0620 Grm. H_2O

	Berechnet für $C_9H_7NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
C	48·12	47·69
H	2·67	2·66

Acetylderivat. Das *-o-* Acetoxychinolin wird leicht durch einstündiges Kochen des Oxychinolins mit der dreifachen

Menge Essigsäureanhydrid und dem gleichen Gewicht geschmolzenem Natriumcetat erhalten. Nachdem unverändertes Essigsäureanhydrid durch Wasser zersetzt ist, wird mit Natriumcarbonat neutralisirt; dabei fällt das Acetylproduct als gelbliches Öl aus, das von Äther leicht aufgenommen wird. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung, zuerst im Wasserbad, dann über freiem Feuer destillirt, liefert es als nahezu farbloses Öl, das bei etwa 280° uncorr. siedet, einen schwachen, an Oxychinolin und gleichzeitig an Essigsäure erinnernden Geruch besitzt und weder beim langen Stehen, noch in einer Kältemischung (—20°) erstarrt. An freier Luft liegend setzt es allmälig Krystalle des Oxychinolins ab, wie ihr Schmelzpunkt, die Kupfer- und Eisenreaction zeigte. Letzteres wird auch regenerirt, wenn man mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung mit geglühter Pottasche einige Zeit in Berührung lässt.

Das *-o-* Acetoxychinolin ist in verdünnter Salzsäure leicht, schwer in Essigsäure löslich, auch heisses Wasser löst es und setzt es beim Erkalten ölig ab.

Die verdünnt salzsaure Lösung setzt, mit Platinchlorid vermischt, nach einiger Zeit hübsche gelbe, büschelförmig angeordnete Krystalle ab, die in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem löslich sind und sich unter dem Mikroskop als Blätter erkennen lassen.

0·2691 Grm. verloren beim Trocknen auf 100° 0·0121 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0649 Pt.

	Berechnet für $[C_9H_6NO(C_2H_3O)]_2H_2PtCl_6+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	4·39	4·49
Pt	23·83	24·11

Kupferverbindung. Die alkoholische Oxychinolinlösung reagirt mit Kupferacetat höchst charakteristisch; schon der erste Tropfen fällt ein zeisiggelbes Pulver, das nach beendeter Fällung sich gut absetzt. Weder Wasser noch Kupferacetatlösung nehmen den Niederschlag auf. Beim mehrtägigen Trocknen über Ätzkalk auf poröser Platte nimmt er eine grünlichgelbe Farbe an, unter dem Mikroskop löst er sich in sechseckige Tafeln auf. Kochender Alkohol löst mit gelber Farbe.

Das über Ätzkalk getrocknete Präparat verliert, auf 100° erhitzt, so gut wie nichts an Gewicht.

0·2762 Grm. Trockensubstanz lieferten 0·0616 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_9H_6NO)_2Cu$	Gefunden
Cu	17·91	17·80

Nitroproduct. Beim Eintragen von -*o*- Oxychinolin in concentrirte Salpetersäure von Zimmertemperatur werden sehr geringe Mengen unter schwacher Braunfärbung und mässigem Zischen gelöst, irgend erheblichere aber unter Dunkelbraunfärbung und sehr lebhafter Reaction. In letzterem Falle werden nicht wie im ersten durch Wasser gelbe, sondern schmutzig braungrüne Krystalle gefällt. Am zweckmässigsten wirft man die feingepulverte Substanz in die zehnfache Menge mit Eis gekühlter, concentrirter Salpetersäure, giesst sodann in die achtfache Menge Eiswasser, wobei schwere, fast reingelbe Krystalle ausfallen. Dieselben lösen sich erheblich nur in kochendem Eisessig, in den sonst gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln fast nicht auf; concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen schon in der Kälte, auf Zusatz von Wasser fällt der Nitrokörper als gelbes Pulver von der Farbe des Schwefelcadmiums, nach dem Trocknen hat er aber auch dann einen Stich ins bräunliche. Sehr verdünnte Kalilauge löst in der Hitze leicht mit hochgelber Farbe; nach dem Erkalten fallen gelbe feine Nadeln der Kaliumverbindung aus. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv granatroth, die Färbung nimmt beim Stehen an Intensität zu, wenn ungelöste Substanz vorhanden ist. Eine chromgrüne Kupferverbindung kann erhalten werden, wenn die kalische Lösung mit überschüssigem Kupferacetat und dann mit etwas Essigsäure versetzt wird. Bei zu grossem Essigsäureüberschuss entstehen endlich gelbliche Flocken (des freien Nitrokörpers?). Im Röhrchen über freier Flamme rasch oder allmälig im Kapillarrohr erhitzt, zersetzt sich der Nitrokörper unter Ausstossung rothgelber Dämpfe, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass ein Gemenge von viel Dinitroxychinolin mit etwas der Mononitroverbindung vorliegt, dessen Zerlegung trotz wiederholter Versuche nicht gelang.

Verschiedene Fractionen, die äusserlich kaum unterschieden werden konnten, enthielten 47·6, 47·8 und 48·6% C, dann 2·72 und 2·91 H, endlich 16·42 und 17·48% N.

	Berechnet für $C_9H_6NO(NO_2)$	Gefunden im Mittel	$C_9H_5NO(NO_2)_2$
C	56·84	48·6	45·96
H	3·15	2·8	2·13
N	14·73	16·9	17·87

Bedall und Fischer schliessen aus der Analyse eines Natriumsalzes, dass sie ein Dinitrooxychinolin unter den Händen halten.

Bromproduct. Fügt man der alkoholischen Lösung des -o- Oxychinolins 1 Mol. Brom tropfenweise zu, beginnt gleich vom Anfang die Abscheidung von Nadeln, endlich wird die Flüssigkeit breiig dick. Die abgesaugten und mit Alkohol gewaschenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol vollständig weiss erhalten und haben dann die Form spröder Prismen. Sie lösen sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, noch besser in kochendem Benzol, während verdünnter Alkohol fast nicht, Wasser gar nicht löst. Die genannten Lösungen sind ungefärbt, die alkoholische bleibt es auch nach Zusatz von Wasser. Concentrirte Mineralsäuren lösen schon in der Kälte leicht, die Lösungen sind gelbgefärbt, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Bromverbindung in weissen verfilzten Nadeln ab.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grünlichschwarz gefärbt, die Lösung in Ätzkali, die schwach gelblich ist, liefert unter denselben Umständen, wie der Nitrokörper, eine grünlichgelbe Kupferverbindung in Form zu Flocken vereinigter Nädelchen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 195—196° uncorr.

Die Analyse zeigte, dass trotz der gewählten Reactionsverhältnisse gleich ein Bibromproduct entstanden ist.

0·2666 Grm. gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·3236 Grm. Ag Br und 0·0019 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H_5Br_2NO$	Gefunden
Br.....	52·30	52·18

In der alkoholischen Mutterlauge des Dibromorthooxychinolins befindet sich das bromwasserstoffsaure Salz des Oxychinolins, das aber von geringen Mengen des bromirten Körpers die beigemischt sind, nicht zu trennen ist.

Das Bromoxychinolin entsteht auch bei allmäligem Zusatz von Bromwasser zur wässerigen Lösung. Schon der erste Tropfen fällt die charakteristischen Nadeln, die sich bei fortgesetztem Bromzusatz anfangs vermehren, dann aber in ein gelbes, körniges Pulver verwandelt werden. Dieses färbt Jodkaliumkleister blau, wird von Natrium thiosulfat und schwefliger Säure in die weissen Nadeln des Dibromproductes rückverwandelt und ist zweifellos ein Bromadditionsproduct desselben. Bedall und Fischer haben merkwürdigerweise die Bildung dieses Körpers übersehen, obzwar sie, wie ausdrücklich angegeben ist, mit überschüssigem Brom gearbeitet haben.

-o- Chinanisol. Das *-o-* Chinanisol ist nicht aus dem Oxychinolin, sondern synthetisch aus *-o-* Nitranisol und *-o-* Amidoanisol vermittelst Glycerin und Schwefelsäure dargestellt worden.

Hiezu kamen 9·4 Grm. Orthonitroanisol, 20 Grm. salzsaures Amidoanisol, 38 Grm. Glycerin und 25 Grm. Schwefelsäure in Anwendung, die 2 Stunden so stark erhitzt wurden, dass gelindes Sieden auftrat. Nachdem verdünnt und unzersetztes Nitranisol mit Wasserdampf entfernt worden war, konnte durch Überschichten der sauren Flüssigkeit mit Äther und allmäligem Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction unter fortwährendem Schütteln und Kühlung vermittelst eines kräftigen Wasserstrahles der gebildete Äther der Flüssigkeit entzogen werden, in der sich gleichzeitig beträchtliche Mengen eines in Äther unlöslichen Harzes abgeschieden hatten. Die ätherische Lösung wurde sodann mit Chlorcalcium entwässert, am Wasserbade, endlich über freiem Feuer destillirt. Die Hauptmasse ging zwischen 260—290 uncorr. über und bei nochmaliger Destillation zwischen 265—268° uncorr.

Das *-o-* Chinanisol ist frisch destillirt, ein schwach gelbliches Öl, das allmälig braun wird, schwach und eigenthümlich riecht. In feuchtem Zustande wird es sowohl vom festen Ätzkali sowie von geglühter Pottasche angegriffen, indem etwas Oxychinolin abgeschieden wird. Von einer Verunreinigung die Platinchlorid reducirt, wird es am zweckmässigsten durch Überführung in das saure Sulfat befreit, welch' letzteres lichtgelbe in Alkohol sehr schwer lösliche Prismen darstellt.

Das mit Natriumcarbonat aus dem Salze abgeschiedene Chinanisol ist dann nahezu ungefärbt und gibt in wenig Salzsäure gelöst ein Platindoppelsalz, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in röthlichgelben, glänzenden, kurzen Prismen erscheint.

0·3407 verloren beim Trocknen auf 100°, 0·0165 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0872 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_9H_6OCH_3)_2H_2Cl_6Pt+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$... 4·71	4·84
Pt .....25·52	25·59

Hydroorthooxychinolin. Diese Verbindung ist vermittelst Reduction durch Zinn und Salzsäure schon von Bedall und Fischer gewonnen und beschrieben worden und habe ich dieselbe bloss zum Vergleiche mit dem Hydroderivat des *-p-* Oxychinolins dargestellt. Wird nämlich die wässerige Lösung der Salzsäureverbindung des *-o-* Hydroderivates mit Eisenchlorid versetzt, entsteht die blutrothe Färbung, wie Bedall und Fischer beschrieben. Beim Kochen dieser Lösung ist aber keinerlei Geruch wahrzunehmen, während das *-p-* Hydroderivat unter denselben Umständen einen lebhaften Chinongeruch entwickelt.

-p- Oxychinolin.

Die wie oben beschriebene erhaltene Reactionsflüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kalilauge fractionell ausgefällt. Die ersten Fällungen sind dunkelschwarzbraun und in der Hitze pechartig, in der Kälte fest, ballen sich in der heissen Flüssigkeit bald zusammen, so dass leicht abgegossen werden

kann. Die Lösung wird nun wieder so lange mit Ätzkali versetzt, bis sie nach dem Umschütteln nahezu reingelb geworden ist, wobei gleichzeitig die letzten Niederschläge nicht mehr weich sind, sondern anfangen, fest und pulvrig zu werden. Durch vollständiges Ausfällen mit Ätzkali, bis eben schwache alkalische Reaction eingetreten ist und sofortige genaue Neutralisation mit einigen Tropfen Essigsäure, erhält man nun das Oxychinolin als lichtbräunlichen krystallinischen Niederschlag, der nach kurzem Stehen filtrirt und ausgewaschen wird. Das Filtrat enthält zwar noch geringe Mengen der Substanz, die sich zum Theil allmälig in grossen bräunlichen Krystallkörnern abscheidet, es lohnt aber nicht, jene etwa durch Ausschütteln mit Äther zu gewinnen, schon desshalb nicht, weil geringe Mengen unveränderten Amidophenols, die im Wasser gelöst blieben, dann mit in die ätherische Lösung übergehen.

Das rohe Oxychinolin kann sowohl durch wiederholte Destillation (in mit CO_2 oder H gefüllten Gefässen) oder auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Beidemal hat man erheblichen Verlust und ist es noch am zweckmässigsten, zuerst in möglichst wenig siedendem Alkohol zu lösen und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle durch Destillation zu reinigen. Ein so erhaltenes Product ist aber noch immer stark gelb bis röthlichgelb gefärbt und verunreinigt und es bedarf oftmaliger Wiederholung der Destillation oder Krystallisation, um ein reines Product zu erhalten.

Etwas umständlicher, doch mit weniger Verlust verbunden ist es, das durch Fällung erhaltene Oxychinolin in ein Salz zu verwandeln und dieses zu reinigen. Anfänglich bediente ich mich des Oxalates, später und mit noch besserem Erfolge der Salzsäureverbindung. Dieselbe wird durch Lösen in überschüssiger Säure dargestellt in der Eingangs erwähnten Weise mit Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff behandelt und sodann kochend auf ein kleines Volum gebracht. Nach dem Erkalten krystallisirt das in Salzsäure schwer lösliche Salz in gelben Prismen, die durch Wiederholung des Verfahrens endlich nahezu ungefärbt erhalten werden und mit einem Alkali versetzt das freie Oxychinolin liefern. Trotzdem dieses nahezu farblos ist, besitzt es doch noch einen niedrigeren Schmelzpunkt, und zwar 190—191°,

als der vollständig reine Körper, der durch Verseifen der Acetverbindungen erhalten worden ist.

Versuche aus der Reactionsflüssigkeit nicht fractionirt, sondern mit einem Male auszufällen und das auch die Harze enthaltende Oxychinolin durch das salzsaure Salz zu reinigen zeigten, dass man hierbei nichts gewinnt, da wohl die separate Aufarbeitung der ersten durch Ätzkali entstehenden Fällungen entfällt, dafür ein Theil des Salzes durch Harze am Auskrystallisiren verhindert wird, die durch starkes Einengen und Verdünnen der Lösungen mit viel Wasser nur zum Theile entfernt werden können.

Endlich habe ich auch versucht, die ursprüngliche Reactionsmasse durch genaues Ausfällen vermittelst Chlorbaryum von Schwefelsäure zu befreien und durch Eindampfen der überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung direct Oxychinolin-Chlorhydrat krystallisirt zu erhalten; die Menge an krystallisirender Substanz war aber nur sehr gering.

Das *-p-* Oxychinolin ist in vollständig reinem Zustande ungefärbt, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, noch schwieriger in Benzol und Chloroform löslich.

Die alkoholische Lösung ist ungefärbt; erst beim Verdünnen mit Wasser tritt eine schwache Gelbfärbung auf, die durch Alkoholzusatz behoben werden kann.

Es löst sich leicht in Säuren, sowie in Alkalien mit schwachgelber Farbe, aus der Ätzkalilösung scheidet überschüssige concentrirte Kalilauge nichts Festes ab.

In Barytwasser ist das *-p-* Oxychinolin bei gelindem Erwärmen gleichfalls leicht löslich.

Die verdünnt alkoholische Lösung auch der reinsten Fractionen wird durch Eisenchlorid schwach gelblich gefärbt, je unreiner die Substanz ist, desto intensiver ist die Färbung, wesshalb ich lange glaubte, dass reines Oxychinolin keine Eisenchloridreaction liefere.[1]

Eisenvitriol gibt keinerlei Farbenerscheinung.

Die Ätzkalilösung gibt mit Silbernitrat einen gelblichen, gelatinösen, mit Quecksilberchlorid einen lichtgelben, fein-

[1] Ber. f. 1882.

pulvrigen, mit Bleinitrat einen nahezu weissen, feinflockigen Niederschlag, mit Baryumnitrat jedoch keine Fällung.

Kupferacetat zur alkoholischen Lösung gebracht, sodann Ammoniak bis zur beginnenden Blaufärbung und dann Essigsäure bis zum Verschwinden dieser zugesetzt, gibt einen pulvrigen grünen Niederschlag einer Kupferverbindung.

Kaliumchromat reagirt mit -*p*- Oxychinolin je nach der Reaction der Lösung sehr verschieden.

Die alkalische Oxychinolinlösung gibt mit diesem Reagenz einen gelblichweissen, in der Hitze löslichen und dann bräunlich gelb ausfallenden Niederschlag, der freies Oxychinolin ist.

Dasselbe wird von Kaliumbichromatlösung weniger angegriffen, als die -*o*- Verbindung. Das neutrale Chlorhydrat des Oxychinolins lässt mit Kaliumchromat versetzt, schöne goldgelbe Nädelchen eines Chromates fallen, das beim Kochen sich löst und beim Erkalten nahezu unverändert wieder auskrystallisirt. Nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure tritt beim Kochen aber Braunfärbung ein, indem ein chinonartiger Geruch bemerkbar wird.

Aus absolutem Alkohol, sowie aus Äther krystallisirt das Oxychinolin in Form kleiner spröder Prismen, aus verdünntem Alkohol mehr blätterartig, aus heissem Wasser in feinen Nädelchen. Aus kalten verdünnten Lösungen entsteht es allmälig in derben, hirsegrossen Krystallen. Bei der Destillation erhält man es als meist gelbe krystallinische Masse, die sich fettig anfühlt, sublimirt stellt es feine wollige Fädchen dar, selten bilden sich dabei einige grössere, meist oben abgestumpfte Krystalle von säulenförmiger Ausbildung. Der Siedepunkt liegt über 360°, der Schmelzpunkt bei 193° uncorr. fein zerriebene oder sublimirte Substanz wird schon unterhalb des Schmelzpunktes schwärzlich und schmilzt in Folge dieser Zersetzung, die zweifellos eine Oxydation ist, meist etwas niedriger.

Das von Weidel aus der β Sulfocinchoninsäure dargestellte β Chinophenol (Schmelzpunkt 190—191°) ist leider wenig charakterisirt worden. Trotzdem ist die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass es des so nahe übereinstimmenden Schmelzpunktes halber das -*p*- Oxychinolin ist.

1. 0·2081 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·5670 Grm. CO_2 und 0·0923 Grm. H_2O.

2. 0·2673 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·7280 Grm. CO_2 und 0·1160 Grm. H_2O.

Berechnet für C_9H_7NO	Gefunden	
	1.	2.
74·48	74·30	74·28
4·82	4·93	4·86

Salze des *-p-* Oxychinolins.

Salzsäureverbindung. Das reine Salz ist vollständig farblos, in der Regel wird es aber von schwachgelber bis grünlicher Farbe erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol in der Hitze schwer, noch schwieriger in der Kälte, nicht in Äther löslich, auch concentrirte Salzsäure und besonders gesättigte Chlornatriumlösung lösen es nur in geringen Mengen. Das Salz verliert sein Krystallwasser beim Stehen über Schwefelsäure nicht, leicht bei 100°, ohne sich dabei zu zersetzen.

0·2884 Grm. lieferten 0·2034 Grm. AgCl und 0·0020 Grm. Ag = 0·0524 Grm. ClH.

0·2240 Grm. verloren auf 100° erhitzt 0·0201 Grm.

Berechnet für $C_9H_7NO,HCl+H_2O$	Gefunden
ClH . . . 18·29	18·17
H_2O . . 9·02	8·97

Schwefelsäureverbindung. Es ist nicht gelungen, ein Schwefelsäuresalz unzweideutiger Zusammensetzung zu erhalten.

-p- Oxychinolin in alkoholischer Lösung allmälig mit der zur Bildung des sauren Sulfates nöthigen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt, scheidet schon zu Beginn feine gelblichweisse Prismen ab, die nach dem Trocknen auf poröser Platte nahezu weiss sind, in absolutem Alkohol schwer, leichter in wässerigem, sehr leicht in Wasser löslich sind.

Dieselben sind wasserfrei, beginnen beim Trocknen auf 160° sich zu zersetzen, schmelzen bei 170° und enthalten 33·57 und

33·19% H_2SO_4, welche Zahlen noch am nächsten auf die Formel $(C_9H_7NO)_3\ (H_2SO_4)_2$ passen, die 31·0% H_2SO_4 verlangt.

Auch ein Versuch, ein reines normales Salz zu erhalten, scheiterte. Die mit weniger als der berechneten Menge Säure wie oben erhaltene Fällung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lieferte feine weisse warzenförmig vereinigte Nädelchen, die 12·57% H_2O (Trocknen auf 100°) und in der Trockensubstanz 20·53% H_2SO_4 enthielten; aus diesen Zahlen könnte man die Formel $(C_9H_7NO)_5\ (H_2SO_4)_2 + 11H_2O$ berechnen. Durch Auflösen des Oxychinolins in der berechneten Menge titrirter Schwefelsäure, Eindampfen bis zur Krystallisation und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstand abermals nicht das Neutralsalz, sondern ein wasserfreies Salz das 19·52% H_2SO_4 enthielt, ähnlich also wie das obige.

Pikrinsäureverbindung. Aus den vermischten alkoholischen Lösungen fallen beim Erkalten glänzende Nädelchen aus, die blätterartig vereinigt sind, in Alkohol in der Kälte fast gar nicht, wenig leichter in der Kochhitze löslich sind und dann wieder als goldglänzende Nadeln ausfallen, die lufttrocken bei 235—236 uncorr. zur dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das Platindoppelsalz fällt aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrates als röthlichgelber Niederschlag, aus der verdünnten und heissen Lösung in Form orangegelber Nädelchen, die sich gegen Lösungsmittel ebenso verhalten, wie die Doppelsalze anderer Chinolinderivate.

0·3165 Grm. verloren auf 100° getrocknet 0·0160 Grm. und hinterliessen 0·0835 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_9H_7NO)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$...	4·89	5·05
Pt.....	26·44	26·38

Kupferverbindung. Auf Zusatz von verdünnter[1] Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung des Oxychinolins entsteht

[1] Darum verdünnt, weil sich sonst den schwarzen Krystallen leicht Kupferacetat beimischt, das allerdings durch Wasser später leicht entfernt werden kann.

augenblicklich eine intensiv schwarzgrüne Färbung. Nach einiger Zeit entstehen dunkle Krystalle, deren Bildung nach etwa 24 Stunden beendigt ist. Die meist verwachsenen, ziemlich grossen, spitzkeilförmigen Krystalle sind im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden amethystblau, werden aber nach dem Waschen mit Wasser, in dem sie unlöslich sind und nach dem Trocknen zwischen Papier schmutzig grauviolet.

In kochendem Alkohol lösen sie sich etwas mit schön laubgrüner Farbe, nach dem Erkalten krystallisiren sie wieder unverändert aus.

Sie sind wasserfrei und ein Acetat der Oxychinolinkupferverbindung.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

0·3390 Grm. gaben 0·0572 Grm. CuO

0·3097 Grm. gaben 0·0520 Grm. CuO, 0·6398 CO_2 und 0·1158 Grm. H_2O.

Berechnet für $(C_9H_6NO)_2Cu(C_2H_4O_2)_2$	Gefunden	
C...56.01	—	56·26
H .. 4·24	—	4·15
Cu..13·43	13·59	13·41

Nitroproduct. Das -*p*- Oxychinolin reagirt mit Salpetersäure weniger energisch und auch in anderer Art wie das -*o*-Derivat.

Beim Eintragen der feingepulverten Substanz in überschüssige kalte Salpetersäure unter stetem Verreiben, wurden augenblicklich unter jedesmaligem schwachen Zischen und wieder verschwindender brauner Färbung gelbliche Krystallkörner abgeschieden, die in viel Wasser geworfen sich nicht, wohl aber beim Waschen am Filter auflösten und das Nitrat unveränderten Oxychinolins sind. Das mit CO_3Na_2 gefällte Oxychinolin zeigte den richtigen Schmelzpunkt, gab die charakteristische Kupferverbindung u. s. f.

Verfährt man jedoch so, dass man nach dem Eintragen in die 4—5fache Menge Salpetersäure sehr vorsichtig, eben nur bis zur

vollständigen Lösung erwärmt und die rothbraune Flüssigkeit dann mit der 2—3fachen Menge Wasser verdünnt, fallen gut ausgebildete spitze Prismen von orangerother Farbe aus. Dieselben filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet, nehmen eine bräunliche Farbe an, und werden beim Erhitzen auf 100° weisslich braun. In wenig Wasser lösen sie sich beim Erwärmen leicht, in viel schwieriger, beim Verdunsten fällt dann zuerst ein lichtgelber feinnadliger Körper aus, dann bilden sich wieder die früheren Prismen.

Alkohol löst in gelinder Wärme reichlich, beim Erkalten krystallisirt die Substanz fast vollständig in bräunlichgelben Prismen.

Das Verhalten und die Analyse zeigt, dass hier ein krystallwasserhältiges Nitrat des Mononitroproductes vorliegt.

0·2176 Grm. verloren beim Trocknen auf 100° 0·0157 Grm. H_2O

0·2018 Grm. gaben 0·3162 Grm. CO_2 und 0·0455 Grm. H_2O

Berechnet für $C_9H_6NONO_2$, NO_3H+H_2O	Gefunden
H_2O.... 6·64	7·21
für wasserfreies Salz	
C.....42·68	42·72
H ..... 2·76	2·50

Das freie Mononitroderivat erhält man am einfachsten durch Lösen des Salzes in überschüssigem Natriumcarbonat und Zusatz von Essigsäure zur braunrothen Lösung, in Nädelchen von gelber Farbe und mitunter grosser Länge. Es löst sich in heissem Alkohol leicht, schwierig in kaltem, nicht in Wasser, leicht in Alkalien und Mineralsäuren, sehr unbedeutend in etwa 50percentiger Essigsäure.

Die verdünnt alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid röthlich gefärbt, auf Zusatz von Kupferacetatlösung entsteht eine gelblich- braune Fällung, die nach dem vollständigen Absetzen kupferbraun ist. Silbernitrat fällt einen orangegelben fein krystallinischen Niederschlag, der im Lichte bald braun wird. Das Mononitroparaoxychinolin treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus.

Das Kalisalz bildet lange spröde gelblichbraune Nadeln, das Barytsalz orangerothe seidenglänzende Krystallfäden und ist

in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem löslich. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt der Nitrokörper zum Theil unzersetzt in wolligen Nädelchen bei 139—140°(!) schmilzt er zur braunen Flüssigkeit ohne besondere Zersetzungserscheinungen.

0·2249 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·4671 Grm. CO_2 und 0·0778 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)NOH$	Gefunden
C	56·84	56·64
H	3·15	3·15

Bromproduct. Die Einwirkung von Brom auf das *p*-Oxychinolin verlauft ganz ähnlich wie die der Salpetersäure, auch hier entsteht zunächst das bromwasserstoffsaure Salz des einfach bromirten Oxychinolins, aus dem der freie Bromkörper leicht abgeschieden werden kann.

Die Darstellung der ersten Substanz erfolgt durch tropfenweises Zufügen von Brom zur alkoholischen Lösung. Die ersten Antheile werden langsam, die späteren rascher absorbirt, indem gleich von Beginn schwere körnige Krystalle von röthlichgelber Farbe ausfallen. Man setzt so lange Brom zu, bis die Krystalle sich nicht vermehren und die Flüssigkeit deutlich nach Brom riecht. Hiezu sind auf 1 Molekül des Oxychinolins 2 Moleküle Brom nothwendig. (Nachdem die Färbung der Flüssigkeit den Endpunkt nicht genau beobachten lässt, wurden in der Regel bis 10 Procent über die berechnete Menge verbraucht.

Das überschüssig zugesetzte Brom verschwindet auch beim längeren Stehen nicht, durch absoluten Alkohol können die Krystalle ohne Verlust ausgewaschen werden.

Sie sind in absolutem Alkohol auch in der Hitze sehr schwer, leicht dagegen in heissem wässrigem Weingeist löslich, aus dem sie beim Erkalten unverändert auskrystallisiren. Kaltes Wasser löst sie gleichfalls schwierig, heisses leichter; je nach dem Grade der Verdünnung fallen beim Erkalten die früheren Krystalle oder die der freien Brombase aus.

Die Verbindung krystallisirt wasserfrei, bei der Analyse wurde constant zu wenig Brom gefunden, trotzdem die voll-

kommen homogene Substanz aus verschiedenen Darstellungen, darunter solchen, bei denen mit überschüssigem Brom gearbeitet wurde, erhalten und häufig umkrystallisirt wurde.

Die Brombestimmung geschah vermittelst Glühen mit Ätzkalk.

0·2192 Grm. der nicht umkrystallisirten Verbindung lieferten 0·2580 Grm. AgBr und 0·001 Grm. Ag.

0·2896 Grm. der einmal umkrystallisirten Verbindung lieferten 0·3434 Grm. AgBr und 0·0031 Grm. Ag.

0·2358 Grm. der zweimal umkrystallisirten Verbindung lieferten 0·2785 Grm. AgBr. und 0·0029 Grm. Ag.

Berechnet für $C_9H6BrNO.BrH$	Gefunden		
	1	2	3
2Br....52·46	50·43	51·25	51·17

Monobromparaoxychinolin. Aus dem in verdünntem Alkohol gelösten bromwasserstoffsauren Salze fällt Sodalösung einen gelblichen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei zarter weisser Nadeln, die nach dem Waschen und Trocknen einen leichten Stich ins Bräunliche besitzen. Sie lösen sich in verdünnten Säuren und in Kalilauge mit schwach gelber Farbe, in verdünntem Alkohol leicht in der Wärme, schwer in der Kälte, bei langsamer Krystallisation bilden sich lange gelbliche spröde Nadeln.

Die verdünnt alkoholische Lösung gibt mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, erst nach vorsichtigem Zusatz von Ammoniak entstehen gelbliche Flocken, eisenhaltigem Aluminiumhydroxyd sehr ähnlich. Eisenchlorid färbt gelblich; Kupferacetat für sich wirkt nur als Verdünnungsmittel, so dass allmälig weisslichgelbe Nadeln des Monobromoxychinolins ausfallen. Es entsteht aber eine olivengrüne pulvrige Kupferverbindung, wenn eine concentrirte alkoholische Lösung nach Zusatz von Kupferacetat mit Ammoniak bis eben zur Blaufärbung versetzt und diese mit einem Tropfen Essigsäure behoben wird.

Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Auch hier wurde der Bromgehalt der nebenbei bemerkt wasserfrei krystallisirenden Substanz zu niedrig gefunden.

0·1744 Grm. bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·1413 Grm. AgBr und 0·0010 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H6BrNO$	Gefunden
Br. . . .	35·70	34·90

Wird zur Lösung des salzsauren Oxychinolins Bromwasser zugefügt, tritt zwar Entfärbung, aber nicht Ausscheidung des gebromten Oxychinolins ein, da letzteres in verdünnten Säuren ziemlich leicht löslich ist.

Bei weiterem Bromzusatz scheiden sich gelbliche Tröpfchen ab, die beim Umschütteln zu Krystallen gestehen, die dem Additionsproduct des Dibromorthooxychinolins gleichen.

Acetylproduct. Dasselbe erhält man in derselben Weise, wie es für die Orthoverbindung beschrieben ist, als lichtgelbes Öl, das bei 298° uncorr. siedet, geruchlos und schwerer wie Wasser ist. Bei — 20° blieb es trotz nahezu halbstündigen Verweilen in der Kältemischung noch flüssig; kurze Zeit nach dem Herausnehmen begann aber eine Krystallisation, die nach einigen Stunden nicht mehr zunahm.

Die auf einer porösen Platte gut abgetrockneten blendend weissen Krystalle erweichen bei 35°, schmelzen zwischen 36 und 38° C. zur farblosen Flüssigkeit, die mit Gasblasen erfüllt ist, nach dem Erkalten flüssig bleibt, mit der festen Substanz verrieben aber wieder erstarrt. Die Acetylverbindung ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten ölig; in heissem Wasser löst sie sich gleichfalls auf und fällt beim Erkalten flüssig aus. Alle drei Lösungen sind farblos, und in allen Fällen bringt erst ein eingeworfener Krystall die Krystallisation hervor. Kochende Sodalösung löst mit gelber Farbe; nach sehr kurzem Kochen schon krystallisirt beim Erkalten regenerirtes *-p-* Oxychinolin.

Das *-p-* Acetoxychinolin zerfliesst in einer Spur concentrirter Salzsäure; die mit Wasser verdünnte Lösung lässt auf

Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag fallen, der allmälig in hübsche Prismen übergeht, die wasserfrei krystallisiren.

0·2612° bei 100° getrocknet hinterliessen 0·0637 Grm. Pt.

Berechnet für $[C_9H_6NO(C_2H_3O)]_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt...24·87	24·38

Benzoyläther. Beim Kochen von -*p*- Oxychinolin mit der fünffachen Menge[1] Benzoylchlorid durch etwa eine Stunde entweicht lebhaft Salzsäure. Die in Wasser geworfene Masse nach dem Erhärten mit in Wasser gelöster überschüssiger Soda fein angerieben und mit Wasser gewaschen, wiegt mehr, als sich an Äther berechnet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig, dem einzigen Lösungsmittel, das halbwegs erheblich löst, erhält man feine weisse, oft gallertartig erscheinende Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Äther, Salzsäure fast unlöslich sind, von Ätzkali und Sodalösung auch beim Kochen schwierig aufgenommen werden und sich nur in Eisessig in der Hitze erheblich, in der Kälte sehr schwer lösen und im Röhrchen sich unzersetzt destilliren lassen. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen veranlassten, die Substanz von eventuell beigemischter Benzoesäure durch längeres Digeriren mit sehr verdünnter Kalilauge zu reinigen, wobei sich ein beträchtlicher Theil mit röthlicher Farbe löste. Die wieder aus Eisessig umkrystallisirte und mit Alkohol oftmals gewaschene Substanz, die alle früheren Eigenschaften zeigte, gab aber wieder die früheren Analysendaten.

1. 0·2472 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·6873 Grm. CO_2 und 0·1041 Grm. H_2O.
2. 0·2361 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·6523 Grm. CO_2 und 0·1120 Grm. H_2O.

---

[1] Wird weniger Benzoylchlorid genommen, ist nach kurzem Erhitzen die ganze Masse in den obern Theil des Kolbens gestiegen.

	Berechnet für $C_9H_6NO.C_6H_5CO$.	Gefunden	
		1.	2.
C....	77·10	75·82	75·34
H ...	4·41	4·67	5·27

Vielleicht ist beim Umkrystallisiren der Benzoylverbindung ein Theil zersetzt und so freie Benzoesäure gebildet worden, die dann hartnäckig festgehalten wird; ob die Substanz nicht etwa von anfang chemisch einheitlich und ein benzoesaures Salz einer Benzoyloxychinolins ist, wofür sich C 76·01 und H 4·58 berechnet, ist zwar nicht erwiesen, aber auch nicht unmöglich, da ja auch Brom- und Nitrooxychinolin noch immer ziemlich deutlich basische Eigenschaften besitzen. Dafür würde auch der ziemlich glatte Schmelzpunkt sprechen, der bei 230 bis 231 uncorr. liegt; nebenbei sei bemerkt, dass der ersten Krystallisation aus Eisessig nicht unerheblich körnige Krystalle beigemischt waren, die sich später nicht mehr zeigten.

-p- Chinanisol. Wenn je 1 Molekül Ätzkali, Oxychinolin und Methyljodid in Methylalkohol gelöst und am Wasserbad etwa $1^1/_2$ Stunden gekocht werden, so gibt nach dem Abdestilliren des Alkohols der stark alkalisch reagirende Rückstand an Äther ein eigenthümlich entfernt nach Chinolin riechendes Öl ab, das auch nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator über geschmolzenem Chlorcalcium nicht erstarrt. Die Ausbeute ist kaum ein Drittel der berechneten; in der alkalischen Flüssigkeit befindet sich noch eine zweite ölige, in Äther unlösliche Substanz, die bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure ausfällt und zweifellos noch unverändertes Oxychinolin.

Das *-p-* Chinanisol geht mit Salzsäure eine in langen weissen Prismen krystallisirende Verbindung ein, die in Wasser zerfliesst, auch in Alkohol ziemlich leicht, schwer jedoch in Äther und Äther-Alkohol löslich ist.

Die Salzsäurelösung liefert ein in spitzen orangerothen Nädelchen krystallisirendes Platinsalz, das schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist.

0·2638 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0232 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0643 Grm. Pt.

Berechnet für die Formel $(C_9H_6NOCH_3)_2H_2Cl_6Pt+4H_2O$	Gefunden
Pt.....24·37	24·37
$4H_2O$ .. 8·99	8·79

-p- Oxyhydrochinolin. Wird eine Lösung von *-p-* Oxychinolin in Salzsäure mit Zinn etwa 2 Stunden gekocht, so tritt, falls die Flüssigkeit gefärbt war, anfangs fast augenblicklich Entfärbung ein und nach dem Fällen des Zinns aus der mit Wasser verdünnten Lösung erhält man ein Filtrat, das an freier Luft eingedampft werden kann, ohne sich irgendwie zu verändern. Beim langsamen Verdunsten endlich, der nur schwach nach Salzsäure riechenden Flüssigkeit über Schwefelsäure bilden sich zuerst grosse, weisse, federartig angeordnete Prismen, deren Mutterlauge bei weiterem Eindampfen kleine weisse Nädelchen fallen lässt.

Beide sind in Wasser leicht löslich und verlieren über Ätzkalk getrocknet, so gut wie gar nichts an Gewicht.

Das Verhalten beider Körper gegen Platinchlorid ähnelt sehr dem des *-o-* Oxytetrahydrochinolin von Bedall und Fischer, dass wohl nicht zu zweifeln ist, auch hier habe eine Wasserstoffaddition stattgefunden. Die Analysen zeigen aber, dass zum Theil auch Chlor fixirt wurde.

I. Fraction 0·1812 Gr. gaben 0·1764 Gr. AgCl u. 0·0008 Gr. Ag
II. „ 0·2330 „ „ 0·1966 „ „ „ 0·0008 „ „

Berechnet für $C_9H_{11}NOHCl$	Gefunden I	Gefunden II
Cl....19·13	24·22	20·98

Beide Krystallisationen in Wasser gelöst und mit unzureichenden Mengen Natriumcarbonat versetzt, bleichen Lackmuspapier und setzen weisse Krystalle ab, die bald braun und endlich humusartig werden, besonders wenn mit Luft geschüttelt wird. Beide bleiben mit Platinchlorid versetzt einige Secunden gelb, gefärbt, werden dann braun, besonders rasch beim Erhitzen, wobei

sich ein sehr starker, täuschend chinonartiger Geruch wahrnehmbar macht.

Die ersten Krystalle mit Eisenchloridlösung übergossen färben dieselbe prachtvoll rothviolett, die Lösung wird beim Kochen bräunlich, riecht sehr stark nach Chinon, beim Erkalten nimmt sie eine schmutzig violette Farbe an.

Die leichter löslichen Krystalle lösen sich in Eisenchlorid gelblichbraun auf, beim Schütteln mit Luft tritt eine weinrothe Färbung auf, die dann beim Kochen ähnlich gefärbt wird wie eine in Zersetzung begriffene Lackmuslösung, indem derselbe starke Chinongeruch wie bei dem früheren Körper sich bemerklich macht.

Aus der mit Eisenchlorid gekochten Flüssigkeit lässt sich mit Äther ein krystallinischer, nach Chinon riechender Körper ausziehen. Hiemit dürfte vielleicht im Zusammenhang stehen, dass wenn die mit Platinchlorid versetzte Lösung eines der zwei Salze eingedunstet wird, ausser bräunlichen in Alkohol löslichen Prismen ein dem Platinsalmiak täuschend ähnliches gelbes Krystallpulver sich abscheidet. Ebenso lässt sich aus der mit überschüssigem Eisenchlorid gekochten Flüssigkeit nach Zusatz von Kalilauge, wobei Eisenhydroxydul mit ausfällt, Ammoniak deutlich nachweisen, alles Beobachtungen, die eine eingehende Untersuchung des Gegenstandes wünschenswerth machen, über die ich bei anderer Gelegenheit mittheilen will. Ist es ja nicht unwahrscheinlich, dass eine Rückbildung aromatischer Körper vorliegt.

Metaoxychinolin.

Das Metaoxychinolin entsteht aus -*m*- Nitro- und -*m*- Amidophenol. Ein Versuch, aus der Reactionsmasse direct das Salzsäure-Salz in der Weise zu erhalten, wie es bei der Paraverbindung mit geringem Erfolge ausgeführt worden ist, scheiterte gänzlich; auch nach wochenlangem Stehen war der Schaleninhalt amorph.

Das durch fractionirte Fällen erhaltene Product ist hier stets weit unreiner, wie das der Parareihe. Zweckmässig wird behufs Reindarstellung zuerst durch wenig Kalilauge ein schwarzes Harz abgeschieden, und sodann die folgende Fällung die braun und

anfangs weich ist, in das saure Oxalat verwandelt, welches mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wird, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Auch hier kann durch Zinnsulfür ein grosser Theil der färbenden Substanzen entfernt werden, am besten derart, dass gut ausgewaschenes Zinnsulfür eingeworfen und die warme Flüssigkeit noch mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Schliesslich wird mit Kalilauge vorsichtig ausgefällt, in das Chlorhydrat verwandelt, dieses gereinigt, und durch Zersetzung desselben das Oxychinolin nach dem Trocknen als gelbliches Pulver erhalten, das aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Bei vollkommenem Luftabschluss kann es aus ziemlich unreinen Lösungen direct durch Ausschütteln mit viel Äther isolirt und nach dem theilweisen Abdestilliren des Lösungmittels in feinen gelblich weissen Nadeln erhalten werden, die fast vollständig rein sind.

Das *-m-* Oxychinolin krystallisirt aus absolutem Alkohol in Prismen, aus verdünntem und aus Äther in Nadeln, aus Chloroform und beim Verdunsten der wässerigen Lösung in unregelmässigen, meist körnigen Aggregaten. Es besitzt, selbst aus der Benzoylverbindung freigemacht, oder wiederholt im Wasserstoffstrome sublimirt, einen schwachen bräunlichen Stich, ist geruchlos und nahezu ohne Geschmack.

Es ist in Alkohol etwas, in Wasser viel schwerer löslich wie das *-p-* Oxychinolin, in Chloroform leichter, in den übrigen Mitteln ziemlich in demselben Masse löslich. Die Lösungen in Alkalien und Säuren sind intensiv gelb gefärbt, so lange noch freies Oxychinolin vorhanden, im entgegengesetzten Falle nahezu farblos. Ätzkali und Ätzbaryt lösen leicht, Ammoniak schwierig. Die alkoholische Lösung ist gleichfalls kanariengelb, und wird auf Zusatz von Wasser noch viel intensiver gefärbt. Alle Lösungen fluoresciren deutlich grün, besonders schön die in sehr verdünntem Weingeist.

Die verdünnt alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid schön und ziemlich intensiv braunroth, ein Tropfen Sodalösung macht die Färbung lichter, ohne einen Niederschlag hervorzurufen, Eisenvitriol gibt dagegen keine Reaction.

Die Lösung in verdünntem Ätzkali wird durch concentrirte Kalilauge nicht gefällt, Silbernitrat fällt eine weisse Gallerte, Quecksilberchlorid einen kanariengelben flockigen Niederschlag, ebenso Bleinitrat. Kaliumbichromat fällt freies *-m-* Oxychinolin, das durch Kochen in Lösung gebracht, unverändert wieder ausfüllt, aus verdünnt saurer Lösung dagegen gelbe Nadeln des Chromats, das sich beim Kochen löst und beim Erkalten ohne die Spur einer stattgehabten Zersetzung in langen weichen Prismen von Seidenglanz auskrystallisirt. Das *-m-* Oxychinolin verhält sich demnach gegen Chromsäure beständiger als seine zwei Isomeren. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure tritt beim Kochen allmälig Oxydation ein und tritt ein schwacher sehr entfernt an Chinon erinnernder Geruch auf.

Das *-m-* Oxychinolin lässt sich beim raschen Erhitzen selbst bei Luftzutritt unzersetzt sublimiren, langsam erhitzt, bräunt es sich jedoch an der Luft sehr stark, und selbst in einer Wasserstoffatmosphäre theilweise. Der Siedepunkt liegt sehr hoch, gewiss höher als der des *-p-* Oxychinolins. Im Capillarrohr erhitzt, bräunt es sich über 200° und schmilzt unter vorhergehender totaler Schwärzung, die eine genaue Bestimmung verhindert, bei 235—238° uncorr.

Das *-m-* Oxychinolin ist geruch- und geschmacklos, krystallisirt stets wasserfrei, vor der Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0·2024 Grm. Substanz lieferten 0·5510 Grm. CO_2 und 0·0907 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_9H_7NO	Gefunden
C...	74·48	74·24
H...	4·82	4·97

Salze des Metaoxychinolins.

Salzsäureverbindung. In vollkommen reinem Zustand ist das Chlorhydrat nahezu farblos, in der Regel erhält man es auch nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Salzsäure

von hellgelber Farbe. Es bildet gut ausgebildete Prismen, krystallisirt von allen dreien Oxychinolinchlorhydraten am besten und ist in Wasser sehr leicht, sehr schwierig in kaltem, leichter in heissem Alkohol, nicht in Äther, schwer in Salzssäure auflöslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Äther gefällt, bei allmäligem Zusatz erhält man es in feinen weissen Nadeln.

0·2662 lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0333 Grm. H_2O und gaben 0·1783 Grm. AgCl und 0·0024 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H_7NOHCl + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
$1^1/_2H_2O$	12·94	12·51
HCl	17·50	17·34

Bei Zusatz von Silberlösung zur neutralen oder schwach sauren Lösung dieser Salzsäureverbindung, sowie der anderen zwei vorbeschriebenen scheidet sich neben Chlorsilber ein mehr weniger gefärbtes Oxydationsproduct ab und es tritt Silberreduction ein. Um diesem Übelstand zu begegnen, sind sämmtliche früheren Halogenbestimmungen erst nach dem Glühen mit Ätzkalk ausgeführt worden. Beim Chlorhydrat des *-m-* Oxychinolins hat sich gezeigt, dass die Chlorbestimmung durch directes Ausfällen erfolgen kann, vorausgesetzt, es wird etwa $^1/_3$ des Volumens concentrirte Salpetersäure zugesetzt und der Chlorsilberniederschlag vorsichtshalber schliesslich mit heissem Alkohol gewaschen. Zweifellos hätte sich diese Abänderung sonst auch bewährt.

Platindoppelsalz. Diese Doppelverbindung krystallisirt in glänzenden orangegelben Nadeln, kalt gefällt ist sie ein röthlichgelber Niederschlag. Sie ähnelt sehr dem Doppelsalz des *-p-* Oxychinolins, mit dem sie ebenso in den Lösungsverhältnissen übereinstimmt. Auch sie enthält 2 Molecüle Krystallwasser.

0·2290 Grm. verloren bei 100° 0·0111 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0600 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_9H_7NO)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$... 4·89	4·84
Pt .....26·44	26·20

Pikrinsäureverbindung. Durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zu der in heissem Alkohol gelösten Phenolbase entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag, bestehend aus feinen kurzen Nädelchen. Dieselben sind nach dem Trocknen lichtgelb gefärbt, in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem löslich, aus dem sie beim Erkalten wieder als ein Haufwerk feiner Prismen ausfallen. Im Capillarrohre erhitzt, färbt sich das Salz bei 200° dunkelgelb, bei 220 unter Sinterung braun, wird dann schwarz, um bei 244—245 unter starkem Steigen zu schmelzen.

Kupferverbindung. Nach Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Lösung des *-m-* Oxychinolins entsteht eine smaragdgrüne Färbung und allmälig eine geringe grünliche Fällung, die erst nach mehrtägigem Stehen erheblicher wird. Es ist dies die freie Kupferverbindung, die auch erhalten wird, wenn das in verdünntem Ammoniak suspendirte Oxychinolin mit Kupferacetat übergossen wird. In letzterem Falle ist die Fällung von gallertartiger Beschaffenheit und aus feinen laubgrünen Nadeln bestehend, die filtrirt, graugrün gefärbt sind. Beim Eindampfen der erwähnten alkoholischen Mischung scheiden sich dunkelviolet gefärbte Krystallkörner ab von lebhaftem Diamantglanz, denen sich grüne Krystalle der freien Kupferverbindung beimischen, die aber nach vorsichtigem Übergiessen mit Essigsäure auch violet gefärbt werden. Um die violetten Krystalle rein zu erhalten, ist es am besten, auf 1 Molecüle Oxychinolin wenig mehr als 1 Molecüle Kupferacetat nebst einigen Tropfen Essigsäure anzuwenden und über Schwefelsäure verdunsten zu lassen. Die mit wenig Wasser gewaschenen Krystalle bilden kurze dicke Prismen, die bei besserer Ausbildung dunkel amethystblau, sonst licht violet gefärbt sind, letztere Farbe aber stets beim Trocknen annehmen, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Alkohol löst beim Erwärmen ziemlich leicht, die schön grüne Lösung hinterlässt beim Verdunsten jedoch nur den geringsten Theil unzersetzt. Auch kaltes

Wasser löst, beim Kochen tritt Trübung und Bräunung, sowie die Abscheidung eines gelben Körpers ein (freies Oxychinolin?).

0·2420 bei 100° getrocknet hinterliessen 0·0385 Grm. CuO.

	Berechnet für $C_9H_6NO\,Cu(C_2H_4O_2)_2$	Gefunden
Cu	13·44	12·76

Nitroproduct. Wird das —*m*— Oxychinolin mit Salpetersäure der gewöhnlichen Concentration übergossen, so verwandelt es sich in weisse Krystalle des Oxychinolinnitrats. Beim vorsichtigen Erwärmen tritt unter gelinder Reaction Lösung und Rothgelbfärbung ein, die Flüssigkeit wird aber bei freiwilligem Verdunsten wieder farblos und scheidet allmälig weisse Krystalle ab, ganz ähnlich denen des Nitrats, denen sich erst später gelbliche beimischen.

Trägt man aber die fein gepulverte Substanz in rauchende Salpetersäure ein unter der Vorsicht, dass vor jedesmaligem Einwerfen die vollständige Lösung abgewartet und von Zeit zu Zeit mit Wasser gekühlt wird, so erhält man endlich eine rothbraune Flüssigkeit, die allmälig mit Wasser vermischt, gelbe körnige Krystalle abscheidet, die sich vermehren, bis etwa das 3—4fache Volum Wasser zugesetzt ist. Dieselben sind fast nicht löslich in kochendem Alkohol und Wasser, leichter in heissem, wässerigem Weingeist, aus dem dann beim Erkalten gelbe, glänzende Blätter anschiessen.

Die gelben Körner sind zweifellos ein Nitrat des Nitrokörpers, das beim Lösen zerlegt wird so dass dann das freie Nitroderivat auskrystallisirt. Man erkennt dies schon daran, dass die Mutterlauge der Blätter, die eine grünliche Farbe angenommen hat, beim starken Einengen deutlich nach Salpetersäure riecht und einen anfangs in Wasser leicht löslichen Körper enthält, der bei weiterem Erhitzen am Wasserbad unlöslich wird und identisch mit dem der ersten Krystallisation ist.

Das Nitrometaoxychinolin mit concentrirter Salzsäure übergossen wird anfangs weisslich gefärbt, dann zur farblosen Flüssigkeit gelöst, die mit Wasser verdünnt gelb wird, aber auch nach mehrtägigem Stehen nichts Festes abscheidet. Die verdünnt

alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothgelb, durch Eisenvitriol nicht gefärbt, in der Hitze bereitet, scheidet sie beim Erkalten gelbe Nadeln des Nitrokörpers ab. Kupferacetat färbt grün, nach Zusatz von etwas Ammoniak fallen allmälig Kryställchen einer grünlichrothen Kupferverbindung aus. Barytwasser und Sodalösung nehmen es mit rothgelber Farbe auf, die erste Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten röthlichgelbe, mikroskopische Prismen, und wird durch Silbernitrat rothgelb gallertartig gefällt, während Kupferacetat eine schmutziggrüne Gallerte abscheidet, die beim Stehen krystallinisch und grünlich roth gefärbt wird. Beim Erhitzen sublimirt der Nitrokörper nur zum geringen Theil, im Capillarrohr erhitzt, wird er um 200 braun, dann allmählig schwarz, bei 250 sintert er stark und schmilzt unter Gasentwicklung bei 255 uncorr. Vor der Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet, sie verlor nichts an Gewicht.

0·1923 Grm. Substanz gaben 0·0563 Grm. H_2O und 0·4000 Grm. CO_2

	Berechnet für $C_9H_6NONO_2$	Gefunden
C....	56·84	56·73
H....	3·14	3·25

Die salpetersäurehältige Mutterlauge des gelben Nitrats scheidet auch bei weiterem Wasserzusatz nichts ab, wird jedoch Natronlauge bis zur Braunfärbung zugesetzt und diese durch einige Tropfen Essigsäure behoben, scheiden sich allmälig gelbbraune breite Prismen ab, die bei 248 erweichen und 251 schmelzen, demnach zweifellos identisch mit dem erst beschriebenen Nitrokörper sind.

Bromproduct. Löst man das Oxychinolin in titrirter Salzsäure auf und tröpfelt dann zu der kalten Lösung titrirtes Bromwasser, so fällt schon nach dem ersten Tropfen ein gelblichweisser Niederschlag aus, der beim Umschwenken wieder verschwindet.

Die Flüssigkeit färbt sich allmälig grünlich, bleibt aber in solange klar, bis pro 1 Molecul Oxychinolin 1 Molecul Brom verbraucht ist. Von da ab tritt Fällung eines gelblichweissen

Körpers ein, der unter dem Mikroskope in körnigen Krystallen erscheint und sich so lange noch vermehrt, bis wieder 1 Molecul Brom zugefügt ist.

Die vom Niederschlag durch Absaugen und Waschen mit Wasser getrennte nun schwach gelbgefärbte Flüssigkeit mit titrirtem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, verbraucht 1 Molecul NH_3 mehr, als sich für die ursprünglich zugesetzte Salzsäure berechnet. Die mit Brom erhaltene Fällung blaüt energisch feuchtes Jodkaliumstärkepapier.

Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass das erste Molecül Brom substituirend gewirkt hat, das zweite jedoch addirt worden ist.

Wird das Additionsproduct mit Alkohol übergossen und dann erhitzt, löst es sich unter schwacher Bromentwicklung zu einer braungelben Flüssigkeit die im Wasserbad eingedampft und in wenig heissem Alkohol aufgenommen ein braunes Harz hinterliess. Die alkoholische Lösung heiss mit Wasser bis zur Trübung versetzt, schied wieder Harz ab, und nach Behandlung mit Thierkohle setzte sie bei langsamer Verdunstung schwach gelblich gefärbte mikroskopische Krystallkörner ab, die bei 272—273 nach vorhergehender starker Sinterung und Bräunung schmelzen und in verdünnt alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid ganz dieselbe Färbung geben wie das -*m*- Oxychinolin.

Mit viel kaltem Wasser zusammengebracht zerfallen sie in feine Nadeln, von wenig heissem Wasser werden sie mit intensiv gelber Farbe reichlich gelöst, während absoluter Alkohol sich nicht färbt. Diese Eigenschaften können kaum einem Bromoxychinolin, wohl aber dem bromwasserstoffsauren Salz desselben zukommen.

Die mit allerdings sehr geringer Menge ausgeführte Analyse spricht zum mindestens nicht gegen diese Annahme.

0·0881 Grm. bei 100° getrocknet, dann mit Ätzkalk geglüht gaben 0·1044 Grm. AgBr und 0·0021 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_9H_6BrNOBrH$	Gefunden
Br	52·35	52·19

Ist obige Annahme richtig, dann ist das ursprünglich additionell angelagerte Brom beim Kochen mit Alkohol bloss durch secundäre Processe in Bromwasserstoff verwandelt worden, nicht aber ins Molecül des Oxychinolins eingetreten, und die Reaction verliefe ganz analog wie beim Phenantheolin, über das ich mit G. Vortmann in einer anderen Mittheilung berichten werde.

Hydrometaoxychinolin. Durch etwa zweistündiges Erwärmen des in Salzsäure gelösten Oxychinolins mit überschüssigem Zinn am Wasserbade und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten hellgelben Flüssigkeit erhält man eine bräunliche Lösung aus der beim Stehen prachtvolle weisse, sehr gut ausgebildete Prismen eines Chlorhydrates anschiessen.

Dieselben sind im Wasser sehr leicht löslich, bei allmäligen Zusatz von Eisenchlorid wird die Flüssigkeit anfangs lichtgelb, später braunroth gefärbt, beim Erhitzen wird die Färbung noch etwas intensiver und es macht sich ein eigenthümlicher, entfernt an Chinon erinnernder Geruch bemerkbar, der aber ganz verschieden von dem ist, den das Hydroproduct des *-p-* Oxychinolins unter ähnlichen Umständen zeigt.

Platinchlorid färbt die Lösung gelb, ohne dass etwas ausfällt, beim Erwärmen bräunt und trübt sich die Flüssigkeit und derselbe Geruch tritt auf wie beim Kochen mit Eisenchlorid, sowie beim Kochen des *-m-* Oxychinolins mit freier Chromsäure.

Benzoësäureäther des *-m-* Oxychinolins. Derselbe wurde in ähnlicher Weise dargestellt, wie das analoge Product des *-p-* Oxychinolins. Nach dem Einwerfen in Wasser blieb das ausgeschiedene Öl noch flüssig, als auch nicht die Spur von Benzoylchlorid bemerkt werden konnte. Alsbald wurde festes Natriumcarbonat bis zur Beendigung der Gasentwicklung, sodann noch ein kleiner Überschuss eingeworfen, und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, hinterlässt bei langsamem Verdunsten ein dickes Öl, in dem sich weise gut ausgebildete Prismen allmälig abscheiden. Dieselben sind nach dem Absaugen und Abpressen schneeweiss gefärbt, und riechen ebenso wie die dicke Mutterlauge nach Benzoësäure. In Alkohol sind sie schon in der Kälte leicht löslich, Wasser fällt auch bei gewöhnlicher Temperatur ölig, auf Zusatz einer Spur

der krystallisirten Substanz gesteht das Öl aber fast augenblicklich zu feinen Prismen. Diese schmelzen bei 88—89° unter schwacher Gasentwicklung, nach dem Erstarren etwas tiefer, bei 86—88°. Von wässeriger Kalilauge oder Sodalösung wird es schwierig, leicht dagegen von alkoholischer verseift.

Die mit Salzsäure versetzte verdünnt alkoholische Lösung in der Hitze mit Platinchlorid versetzt, schied allmälig ein gelbes krystallinisches Doppelsalz ab, das bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet bei der Analyse gab:

0·1554 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0330 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_9H_6NO\,C_7H_5O)_2\,H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt	21·38	21·23

Die in Vorstehendem mitgetheilten Thatsachen haben zum Theil ein allgemeines Interessse. Sie zeigen vor Allem, dass die basischen Eigenschaften des Chinolins durch den Eintritt der Hydroxylgruppe, an welcher Stelle immer derselbe erfolgte, kaum abgeschwächt wurden, während doch die verschiedenen Chinolinbenzcarbonsäuren als Basen verschieden kräftig wirken.

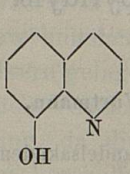
Ferner ist zu bemerken, dass auch die Nitro- und halogen- monosubstituirten Oxychinoline, sowie die Acetyl- und Benzoyläther der Oxychinoline noch ziemlich stark basisch sind.

Hervorgehoben sei auch noch, dass das Orthooxychinolin fast nur Disubstitutionsproducte liefert, die beiden anderen unter denselben Verhältnissen nur monosubstituirte Oxychinoline geben, und wie es scheint nicht leicht weiter substituirt werden.

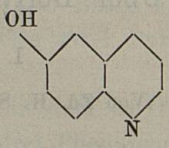
Die Ausbeuten an Oxychinolin sind nicht viel geringer als ich sie bei den Toluchinolinen beobachtet habe. Vom rohen *-o-* und *-p-* Oxychinolin entstehen 35 Proc. der Menge die sich berechnet, wenn auf das Nitrophenol in Oxychinolin übergeht, vom *-m-* Oxychinolin etwa nur 25 Proc.; überdies ist die Reinigung des-

selben mit weit grösserem Verluste verbunden, als die erstgenannten.

Dass die Constitution der zwei Oxychinoline aus *-o-* und *-p-* Nitrophenol in Folge der Synthese festgestellt ist und durch die zwei folgenden Formeln ausgedrückt wird



-o- Oxychinolin aus *-o-* Nitrophenol



-p- Oxychinolin aus *-p-* Nitrophenol

braucht keiner besonderen Auseinandersetzung, ebenso wenig, dass für das *-m-* Oxychinolin zwei Formeln als möglich angenommen werden müssen.

Die Unsicherheit, die nicht nur bei dem *-m-* Oxychinolin, sondern bei allen Chinolinderivaten der *-m-* Reihe herrscht, dürfte vielleicht durch Studium der Producte, wie sie durch Oxydation der Hydroderivate entstehen, gelöst werden können.

In nächster Zeit werde ich über das „Chininoxychinolin" berichten; es ist heute schon sicher gestellt, dass es mit dem *-o-* Oxychinolin nicht identisch ist.

Über Derivate des Dipyridyls.

1. Mittheilung.

Von **Zd. H. Skraup** und **G. Vortmann.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie IV.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

Die bisher ausgeführten Umwandlungen von Amidoderivaten des Benzols in Chinolinabkömmlinge, betrafen vom Anilin abgesehen, ausschliesslich monosubstituirte Aniline und haben gezeigt, dass diese mit Glycerin unter Wasseraustritt in dem Sinne reagiren, dass ein Chinolin entsteht, welches gerade so substituirt ist, wie das Anilin, aus dem es entstand.

So liefern die Toluidine Toluchinoline[1] (Methylchinoline), Amidobenzoesäuren die Chinolinbenzcarbonsäuren[2], aus Chloranilin[3] entsteht Chlorchinolin und aus Amidophenolen[4] werden Oxychinoline gebildet. In all' diesen Processen, die zweifellos auf die meisten, wenn nicht alle substituirten Aniline, mit Ausnahme solcher ausgedehnt werden können, bei welchen beide zur NH_2-Gruppe in der Orthostellung befindlichen H-Atome substituirt sind, wird lediglich das vom Benzolring gebundene N-Atom mit einem Glycerinrest in den Pyridinring einbezogen, das Benzol mit seinen Seitenketten bleibt aber intact.

Gegenüber dieser Beobachtung erschien eine Untersuchung der Diamidobenzole, respective Dinitrobenzole, auf ähnlicher Basis von grossem Interesse. Konnten doch selbe, falls bei ihnen die Glycerin-Chinolinreaction überhaupt ausführbar ist, in diese in verschiedener Weise eintreten.

---

[1] Wien, Monatshefte, I, 316; II, 139 und III, 381.

[2] Ebend. II, 518.

[3] Ber. f. 1882.

[4] Ebend. und Monatshefte III.

Einmal war es denkbar, dass zwar das eine N-Atom auch hier einen Pyridinring bilde, das zweite aber in seiner Bindungsweise unverändert bleibe, aus Diamido —, Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure demnach als Hauptproduct Amidochinolin erhalten werde; ebenso gut konnten aber auch beide N-Atome mit dem Glycerin in Reaction treten, also Basen entstehen, die nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise zwei Pyridinringe an einen Benzolkern gelagert haben.

Die ersten Versuche gelangten mit dem -*m*-Diamidobenzol zur Ausführung, da dieses von den drei Phenylendiaminen am leichtesten zu beschaffen ist, obzwar gerade bei diesem (sowie auch bei der Paraverbindung) die Verhältnisse complicirter sind als bei dem Orthoderivat, indem nur bei letzterem die Bildung zweier Pyridinringe in einer einzigen Weise, sonst aber in zweifacher Art erfolgen kann.

In Folgendem soll die neue Base aus -*m*-Diamidobenzol, die aus unten zu erörternden Gründen Phenanthrolin genannt wird, sowie einige ihrer Spaltungsproducte besprochen werden.

Darstellung des Phenanthrolins.

In Folge der bei Synthese von Oxychinolinen gewonnenen Erfahrungen wurde von vornherein auf Anwendung des freien Diamins verzichtet, und anfänglich das Chlorhydrat benützt Nachdem aber bei Reduction des Nitranilins sich zeigte, dass dasselbe auch durch Zinnchlorür mit Leichtigkeit in Diamidobenzol übergeführt wird, demnach letzteres in sehr einfacher Weise als Zinnchloriddoppelverbindung zu beschaffen ist, versuchten wir letztere bei der Synthese anzuwenden.

Bei einer Zinnchloridverbindung sind secundäre Reactionen, die Zinnchlorür etwa verursachen könnte, eben ausgeschlossen.[1]

In der That zeigte sich nicht nur hier, sondern auch bei anderen Gelegenheiten, dass die Zinnchloriddoppelsalze aromatischer Amine zur Synthese von Chinolinderivaten ebenso vortheil-

[1] Auf solche secundäre Processe ist es vielleicht zurückzuführen, dass das Zinnchlorür Doppelsalz des -*o*- Amidophenols, mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, kein Oxychinolin lieferte.

(Skraup.)

haft anwendbar sind, als die freien Amine oder deren chlorwasserstoffsaure Salze, ein Umstand, der in präparativer Beziehung grossen Vortheil bringt.

Die Darstellung des -*m*-Diamidobenzol-Zinn-Doppelsalzes erfolgt am besten aus dem Nitranilin. Es genügt nach dem Reduciren mit den berechneten Mengen Zinn und Salzsäure am Wasserbad stark einzuengen um nahezu farblose Krystalle des Salzes zu erhalten. Die Ausbeute ist hier nahezu quantitativ. Dinitrobenzol liefert gleichfalls sehr befriedigende, aber doch geringere Ausbeuten, offenbar da die grössere Menge unverbundenen Zinnchlorids das Auskrystallisiren weit mehr beeinträchtigt Ausserdem ist das aus Dinitrobenzol entstehende Zinnchloriddoppelsalz weit mehr gefärbt, als jenes aus Nitranilin.

Von diesem Zinndoppelsalz werden nun ohne weitere Reinigung 95 Grm. mit 15 Grm. Dinitrobenzol, 100 Grm. Glycerin und 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure gemischt und in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, circa sechs Stunden auf dem Sandbad erhitzt, so dass mässiges Sieden stattfindet. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, von in geringer Menge abgeschiedenem Harze durch Filtration befreit, wird dann alkalisch gemacht und oft wiederholt mit Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, ausgeschüttelt. Äther allein nimmt die entstandene Base nur spärlich auf, besser alkoholartiger, welcher allerdings auch bedeutende Mengen gefärbter Verunreinigungen löst.

Durch Destillation der sorgfältig[1] getrockneten ätherischen Lösung erhält man zwar leicht ein hochsiedendes basisches Öl das aber durch oftmaliges Destilliren nicht, sondern nur durch Verwandlung in ein Salz und partielle Oxydation rein erhalten werden kann.

Wir verfuhren daher ferner stets derart, dass wir die ätherischen Schüttelflüssigkeiten, die lebhaft gelb gefärbt sind, mit verdünnter Salzsäure schüttelten, und die dunkelrothbraun gefärbten salzsauren Lösungen sodann eindampften.

Die bis zur beginnenden Krystallisation eingedampfte Salzlösung setzt nach dem Zufügen von etwa dem gleichen Volum

---

[1] Ist Wasser in auch nur geringen Mengen noch anwesend, so ist die Destillation, des heftigen Schäumens halber, sehr schwer ausführbar.

Alkohol reichlich Krystalle des in Alkohol schwer löslichen Chlorhydrates an, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen werden. Die alkoholischen Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten geben, wieder eingedampft noch ein bis zwei Krystallisationen, wobei die Mutterlaugen immer zähflüssiger werden, so dass es schliesslich nothwendig wird, dieselben durch Aufstreichen auf Ziegelsteine zu beseitigen.

Auch aus dem rohen Chlorhydrat, das in den ersten Krystallisationen gelblichbraun, später braun gefärbt ist, kann reine oder weiter leicht zu reinigende Base direct nicht abgeschieden werden, wohl aber wenn durch Oxydationsmittel der grösste Theil der anhängenden Fremdkörper zerstört ist.

Diese partielle Oxydation kann in verschiedener Art ausgeführt werden, am zweckmässigsten ist es, das Chlorhydrat in Wasser zu lösen und mit der annähernd berechneten Menge Kaliumbichromat zu versetzen, worauf das in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Phenanthrolinchromat in langen, gelben Nadeln ausfällt. Dasselbe mit Wasser gewaschen in Wasser suspendirt und mit Ammoniak unter Erwärmen zersetzt, scheidet ein gelbliches Öl ab, das beim Erkalten zu einem Haufwerk feiner Nadeln erstarrt, besonders wenn geschüttelt wird, wo dann die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt.

Die feinen Krystallnadeln, eine Krystallwasserverbindung des Phenanthrolins, sind nun nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Abpressen nahezu rein.

In vier Operationen, also aus 380 Grm. Diamidobenzol-Zinn-Doppelsalz und 60 Grm. Dinitrobenzol gewannen wir 111 Grm. solchen Productes, was einer Ausbeute von 49 Procent entspricht, wenn auch das Dinitrobenzol in Phenanthrolin übergeht und einer solchen von 70 Procent, wenn nur das Diamidobenzol die neue Base liefert.

Um wasserfreie Base darzustellen, muss man die Krystallwasserverbindung entweder durch langes Trocknen über Schwefelsäure oder 1 bis 2stündiges Erhitzen auf etwa 100° möglichst wasserfrei machen, da sonst auch hier beim Destilliren sehr heftiges Spritzen und Schäumen auftritt. Die Destillation erfolgt am besten aus untubulirten Retorten; anfangs geht noch etwas Wasser über, dann die ölige Base mit Wasser gemischt, welche

dann wieder nadelig erstarrt, schliesslich die reine Base als schwach gelbes Öl, das um so rascher krystallisirt, je reiner sie ist und zwar in ineinander geschobenen Tafeln. Durch eine zweite Destillation, bei der die Hauptmenge als Mittelfraction aufgefangen wird, erhält man die Base vollständig farblos.

Das Phenanthrolin stellt im reinen Zustande eine weisse, durchsichtige Masse dar, bestehend aus meist vierseitigen Tafeln, die ineinandergeschoben sind, bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwach, bei höherer jedoch stark und eigenthümlich riecht; der Geruch erinnert an den des Naphtochinolins. Es schmilzt bei 78 bis 78·5° C. uncorr., bleibt mitunter auch beim Abkühlen flüssig, erstarrt aber dann augenblicklich beim Berühren mit einem Stäubchen fester Substanz. Es ist ziemlich hygroskopisch, die klaren Krystalle überziehen sich an freier Luft bald mit einem weissen undurchsichtigen Überzug, zerfallen endlich vollständig; im geschmolzenen Zustande mit sehr wenig Wasser übergossen, geht es beim Reiben mit dem Glasstabe vollständig in das Hydrat über, so dass, wenn nicht zu viel Wasser genommen wurde, eine vollständig trockene Masse desselben entstehen kann.

In kaltem Wasser löst es sich so gut wie nicht, leichter in kochendem. Nach dem Abkühlen krystallisirt dann wieder die Krystallwasserverbindung, doch in der Regel erst nachdem schon krystallisirte Substanz eingeworfen wird.

Alkohol löst in allen Verhältnissen, Äther, Benzol, Petroleumäther fast gar nicht, leicht dagegen verdünnte Säuren. Die kaltwässerige Lösung reagirt nahezu neutral, die kochend concentrirte merklich alkalisch.

Die vollkommen reine Base lässt sich vollständig unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt liegt weit über 360°. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig, doch in sehr geringem Masse, so dass eine sehr verdünnt wässerige Lösung nach dem Eindampfen noch einen grossen Theil der gelösten Substanz hinterlässt.

Die Krystallwasserverbindung bildet lange, weiche Nadeln, die an der Luft nicht verwittern, doch über Schwefelsäure ihr Krystallwasser abgeben, und im Capillarrohr bei 65·5° schmelzen.

1. 0·2956 Grm. wasserfreier Base gaben 0·8605 Grm. CO_2 und 0·1207 Grm. H_2O.

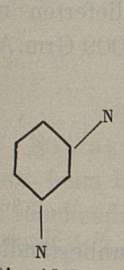
2. 0·2822 Grm. wasserfreier Base gaben 0·8235 Grm. CO_2 und 0·1158 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_8N_2$
	1.	2.	
C	79·39	79·59	80·00
H	4·53	4·56	4·44.

0·4320 Grm. Krystallwasserverbindung verloren über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet 0·0716 Grm.

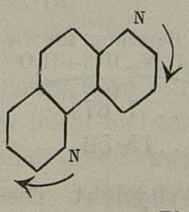
	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_2+2H_2O$
H_2O	16·57	16·66.

Die Analyse gab im Kohlenstoff zu niedrige Zahlen, es erklärt sich dies daraus, dass die Substanz ausserordentlich leicht unverbrannt bleibt, und selbst bei sehr vorsichtigem Verbrennen in das mit dem Chlorcalciumrohr verbundene Rohrende sublimirt. Jedenfalls steht es ausser allem Zweifel, dass das *-m*-Diamidobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure kein Amidochinolin, sondern ein zweifach tertiäres Amin mit zwei Pyridinringen liefert. Ein solcher Körper kann nun in verschiedener Art entstehen, entweder in der Weise, dass die Bildung der Pyridinringe in gleicher Richtung erfolgt oder in entgegengesetzter

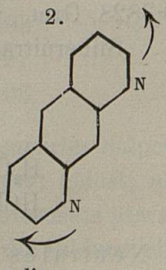


Diamidobenzol

1.



2.



Phenanthrolin

so dass einmal die Anordnung und Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome analog der im Phenanthren ist, das anderemal die Gruppirung, wenn auch nicht die Bindung wie im Anthracen vorliegt.

Spätere Versuche haben unzweideutig erwiesen, dass eine dem Phenanthren analog constituirte Base vorliegt, wesshalb auch für diese der Name Phenanthrolin gewählt worden ist.

Die charakteristische Eigenthümlichkeit des Phenanthrolins, eine beständige Krystallwasserverbindung zu liefern, ja ziemlich hygroskopisch zu sein, ist auch in der Chinolinreihe keine ganz vereinzelte Erscheinung. Ich habe schon vor langer Zeit bei fractionirten Destillationen von Chinolin, den Toluchinolinen etc. häufig das Auftreten von Wasser in Fractionen beobachtet, die aus wohlgetrocknetem Material oft als Mittel- und Schlussfractionen erhalten worden waren, und welches bei Berücksichtigung aller Verhältnisse nicht anders denn als hygroskopisches Wasser betrachtet werden konnte. In neuester Zeit haben denn auch T. Hoogewerff und van Dorp[1] gefunden, dass das Chinolin allmälig ein Hydrat der Formel $C_9H_7N+1^1/_2H_2O$ bilde.

Salze. Das Phenanthrolin ist in den allermeisten Salzen einsäurig, nur bei grossem Säureüberschuss und starker Concentration lassen sich neutrale Salze erhalten, in denen es zweisäurig auftritt.

Basisches Chlorhydrat. Dieses Salz krystallisirt in langen, weissen Prismen, die leicht in Wasser, in Alkohol um so schwieriger löslich sind, je höhergradig er ist. Es entsteht aus alkoholischen Lösungen selbst dann, wenn überschüssige Salzsäure zugesetzt worden ist, und enthält Krystallwasser, das durch Trocknen bei 120° entfernt werden kann.

0·3828 Grm. verloren 0·0288 Grm. H_2O und lieferten mit Silbernitrat gefällt 0·2294 Grm. AgCl und 0·0009 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2.HCl+H_2O$	Gefunden
H_2O	7·67	7·52
HCl	15·56	15·32.

Neutrales Chlorhydrat. Diese ziemlich unbeständige Verbindung kann derart erhalten werden, dass man Phenanthrolin in möglichst wenig überschüssiger concentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme auflöst. Beim Erkalten scheidet es sich in kleinen kurzen, farblosen Prismen ab, die auf einer porösen Platte, von anhängender Mutterlauge befreit rasch analysirt werden müssen. In Wasser löst es sich sehr leicht, beim Verdunsten

[1] Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. 1882, 1.

hinterbleiben die für das basische Salz charakteristischen langen Prismen.

0·2564 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2684 Grm. AgCl und 0·0007 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2$, $2HCl+H_2O$	Gefunden
2HCl	26·93	26·72.

Platindoppelverbindung. Dieselbe bildet in der Kälte und aus concentrirter Lösung gefällt einen fleischrothen, feinpulverigen Niederschlag, der von kaltem und heissem Wasser so gut wie nicht, von heisser Salzsäure nur spärlich gelöst wird. Aus heissen, verdünnten, mit Chlorwasserstoff stark angesäuerten Lösungen, kann es direct in kleinen röthlich gelben Nädelchen krystallisirt erhalten werden.

0·3288 Grm. verloren bis 120°, 0·0098 Grm. H_2O, und hinterliessen 0·1052 Grm. Pt.

0·5166 Grm. gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·7306 Grm AgCl und 0·0011 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2$, $H_2Cl_6Pt+H_2O$	Gefunden
H_2O	2·96	2·96
Pt	32·07	31·97
Cl	35·03	35·06.

Nitrat. Das Phenanthrolin wird von concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen sehr leicht und unverändert gelöst; auch als rauchende Säure mit und ohne Schwefelsäurezusatz gewählt und einige Zeit erwärmt wurde, gelang es nicht, die Bildung eines Nitroderivates mit Sicherheit nachzuweisen. Beim Verdünnen mit Wasser entstand ein einziges Mal eine Fällung glänzender, körniger Krystalle, die mit Wasser gewaschen in feine Nadeln zerfielen, aber nicht wieder zu erhalten waren. Wahrscheinlich sind dieselben auch kein Nitroproduct, sondern blos eine additionelle Verbindung des Nitrats gewesen, die bei Wasserzusatz dann zerfiel. Wird zu der mit Wasser vorher verdünnten salpetersauren Lösung Ammoniak zugefügt, so dass saure Reaction

auch zum Schlusse bemerkbar ist, bilden sich reichlich lange, glänzende, dünne Prismen, nicht unähnlich dem Phenanthrolinhydrat, doch besser ausgebildet.

Um eventuell beigemischte freie Base zu entfernen, wurden sie nach dem Absaugen und Abpressen mit absolutem Alkohol ausgekocht, der nur geringe Mengen löst. In kochendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht, und auf NH_3-Zusatz fällt je nach Concentration das Phenanthrolin gleich als Öl, oder allmälig in den verfilzten Fäden der Krystallwasserverbindung aus.

Die Analyse bestätigte, dass das Nitrat vorlag.

0·2184 Grm. lieferten 0·4736 Grm. CO_2 und 0·0717 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2NO_3H$	Gefunden
C	59·25	59·14
H	3·70	3·65.

Chromat. Von dieser prächtig krystallisirenden Verbindung war schon weiter oben die Rede. Es bildet goldgelbe glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem, noch besser in heisser verdünnter Salzsäure löslich sind. Auch in verdünnter salzsaurer Lösung kann es, ohne verändert zu werden, lange gekocht werden, nur bei starkem Concentriren tritt Reduction ein. Beim längeren Liegen in directem Licht nimmt es eine rothbraune Färbung an, im Wasserbad getrocknet, verliert es constant, aber nur sehr wenig an Gewicht, und macht sich deutlicher Geruch nach freiem Phenanthrolin bemerkbar.

0·4295 Grm. kurze Zeit bei 100° getrocknet hinterliessen 0·1141 Grm. Cr_2O_3.

	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr_2O_3	26·61	26·59.

Pikrinsäuresalz. Schon beim Vermischen sehr verdünnter und kochender alkoholischer Lösungen der Componenten fällt es in intensiv lichtgelben, mikroskopischen Prismen aus, die in kochendem Alkohol sehr schwer löslich sind, bei 205° zu sintern beginnen und bei 238—240° schmelzen.

0·2697 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·5169 Grm. CO_2 und 0·0692 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden
C	52·81	52·27
H	2·69	2·85.

Ein Sulfat sowie ein Tartrat sind leicht durch Zusatz der Säuren zur alkoholischen Lösung der Base darstellbar. Beide bilden feine unansehnliche Prismen, die häufig zu Wärzchen vereinigt und in Alkohol schwer löslich sind. Das Tartrat wird auch von Wasser schwierig aufgenommen. Nachdem das Phenanthrolin mit mehrbasischen Säuren voraussichtlich noch complicirter zusammengesetzte Salze liefern dürfte, als andere Chinolinderivate, bei denen der Eine von uns mitunter vergeblich reine Sulfate darzustellen versuchte, haben wir die Analyse der erwähnten Verbindungen nicht vorgenommen.

Jodmethylverbindung. Von Methyljodid wird das Phenanthrolin beim Erwärmen leicht gelöst, nach dem Verdunsten der kaum gefärbten Flüssigkeit hinterbleibt es jedoch ganz unverändert. Wenn aber etwa die vierfache Menge Methyljodid und die fünffache Methylalkohol mit der Base in einem Rohr eingeschlossen und zwei bis drei Stunden auf 100° erhitzt werden, hat die Lösung nach dem Erkalten eine dunkelgelbe Färbung angenommen und ist sie mit centimeterlangen breiten Prismen von derselben Farbe erfüllt, die durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser kaum geändert wird.

Wie die Analyse zeigt, ist trotz des Überschusses von Methyljodid nur 1 Mol. desselben aufgenommen worden. Die Eigenschaften des Körpers sind denen der analogen Verbindungen von Chinolin und seinen Homologen ganz ähnlich, er löst sich nicht in Äther, schwierig in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem Weingeist, am besten in Wasser; die wässerige Lösung ist nahezu farblos, wird auf Zusatz von Ätzkali rothgefärbt, dann trüb, indem ein öliger, nicht erstarrender Körper ausfällt, der beim Erhitzen ganz ähnlich, nur nicht so stechend riecht wie jene die beim Kochen von Chinolin- oder einem der Toluchinolinmethyljodide mit Ätzkali entstehen.

Sorgfältig abgepresst scheint es 1 Mol. Wasser zu enthalten, das es aber selbst in Röhrchen eingefüllt rasch verliert.

0·2645 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·1885 Grm. AgJ und 0·0027 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2.CM_3J$	Gefunden
J	39·44	39·71.

0·2753 Grm. verloren bis 100° getrocknet 0·0147 Grm.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2CM_3J+H_2O$	Gefunden
H_2O	5·29	5·34.

Einwirkung von Brom.

Das Phenanthrolin reagirt mit Brom in sehr eigenthümlicher und je nach Umständen verschiedener Weise. Trotz einiger Mühe konnten wir die Natur der entstehenden Verbindungen nur zum Theile erkennen, und müssen weitere Untersuchungen Klarheit bringen.

Es sei von vornherein bemerkt, dass die Eigenthümlichkeit des Phenanthrolins mit Brom relativ beständige Additionsverbindungen einzugehen, auch vielen anderen Körpern der Chinolinreihe, so dem Chinolin selber zukommt, und dass die Reactionsproducte in physikalischer und chemischer Beziehung mit den hier schon beschriebenen grosse Ähnlichkeit zeigen.

Bei Versuchen, das Phenanthrolin in alkoholischer Lösung zu bromiren, zeigte sich, dass aus verdünnten Lösungen nichts, aus heissen, concentrirten Lösungen jedoch eine prachtvoll roth gefärbte krystallisirte Substanz ausfiel, die bei 176—178° sich verflüssigte, mit Ammoniak übergossen, unter stürmischer Gasentwicklung in die weissen Fäden des Phenanthrolinhydrates überging, also kein Substitutions-, sondern nur ein Additionsproduct sein konnte.

0·2247 Grm. lufttrockene Substanz lieferten nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·2002 Grm. BrAg und 0·0056 Grm. Ag.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$ oder besser $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3H$.

	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2Br_8$	Gefunden
Br_3	40·00	39·75

Eine bromreichere Additionsverbindung entsteht in wässeriger Lösung.

Bei Zusatz von titrirtem Bromwasser zu in Wasser gelöstem Phenanthrolinchlorhydrat fällt schon der erste Tropfen eine röthlichgelbe Verbindung, die beim Umschwenken eine lichtmattgelbe Farbe annimmt. Diese vermehrt sich so lange, bis genau 1 Mol. Brom verbraucht ist. Bei weiterem Bromzusatz wird anfänglich blos die bis dahin schwachgelbe Lösung, später aber auch der Niederschlag dunkelorangegelb gefärbt.

Der lichtgelbe krystallinische Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop deutlich kurze Prismen, ist in Wasser in der Kälte kaum löslich, nicht viel besser in der Kochhitze, wobei unter Bromentwicklung erst allmälig Lösung erfolgt. Er schmilzt im Haarröhrchen unter vorhergehender Rothfärbung bei 149°, bläut energisch feuchtes Jodkaliumpapier und verhält sich gegen Ammoniak ganz so wie die obenerwähnte rothe Substanz, indem unter Gasentwickelung (Stickstoff?) Phenanthrolinhydrat entsteht. Beim Aufbewahren erleidet sie oft nach Stunden, oft nach langer Zeit zum Theil oder in der ganzen Masse eine Veränderung, indem sie in eine dunkelroth gefärbte Substanz übergeht, die sich auch beim Erhitzen aus ihr bildet.

Auf diesen Umstand ist es wohl zurückzuführen, dass die Analysen von einander und von den theoretischen Zahlen abweichende Ergebnisse lieferten. Die Brombestimmung erfolgte einmal in der Art (*a*), wie Jörgensen[1] gelegentlich im Herapathit das freie Jod bestimmte, indem die gewogene Substanz mit Jodkalium und etwas Alkohol übergossen, in einer Flasche fleissig geschüttelt und die jedesmal eintretende Gelbfärbung mit Natriumhyposulfitlösung immer beseitigt, nach vollständiger Lösung dann mit Jod zurücktitrirt wurde. Durch Wechselwirkung der Substanz und Jodkalium bilden sich leider stets Klumpen einer Jodverbindung,

[1] J. f. prakt. Chem. (2) 14. 241.

die sich nur sehr schwer löst, besonders wenn der Alkoholzusatz unterbleibt.

Bei anderen Bestimmungen (*b*) übergossen wir die Substanz mit Jodkalium und Salzsäure, erhitzten im geschlossenen Gefäss wobei die erstausgeschiedene dunkle Masse in Lösung ging, kühlten rasch ab und titrirten dann in gewöhnlicher Weise.

Endlich (*c*) wurde auch einmal sehr vorsichtig mit Ätzkalk geglüht und das Brom gewichtsanalytisch bestimmt.

Vor jeder Analyse wurde über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Mitunter war der Verlust ganz unbedeutend, manchmal aber sehr beträchtlich, so 12·5 Procent in einem Falle.

Der Bromgehalt in Substanz verschiedener Darstellungen wurde nach den angeführten Methoden ermittelt mit:

	a	*b*	*c*
Br..	47·9, 46·6, 44·7, 46·05	47·39, 49·17, 43·6, 50·1	45·10

Für eine Verbindung der Formel $C_{12}H_8N_2Br_2$ berechnet sich dagegen 47·5. Trotz der zum Theil bedeutend abweichenden Zahlen kann wohl nicht gezweifelt werden, dass ein Phenanthrolin-Dibromid vorliegt. Diese Auffassung wird dadurch noch gestützt, dass das Dibromid in sehr guter Ausbeute erhalten wird, so in einem quantitativ verfolgten Versuch 90 Procent der theoretischen, dass es ferner von derselben, ja den berechneten Zahlen am nächsten kommenden Zusammensetzung (Versuch Nr. 1 sub *b*) und mit genau denselben Eigenschaften, nur in geringerer Ausbeute, entsteht, wenn weniger als 1 Mol. Br. in Anwendung kommt.

Wir versuchten durch Anwendung stark überschüssigen Broms ein bromreicheres Product zu erhalten. Durch Bromwasser wurden die Krystalle des in Wasser suspendirten Dibromids röthlich, welche Färbung durch Waschen mit Wasser indess vollständig beseitigt wird, indem das Dibromid am Filter bleibt.

Beim Schütteln derselben mit in Wasser vertheiltem Brom entsteht eine dunkle braune halbflüssige Masse, in der dunkelroth gefärbte Krystalle enthalten sind. Nach dem Absaugen und Waschen mit Schwefelkohlenstoff sind dieselben aber nur mehr

wenig dunkler gefärbt wie das Dibromid sonst und zweifellos identisch mit demselben. Sie werden zwar schon bei 80° dunkelroth, schmelzen unter starkem Erweichen erst bei 154°, haben aber nahezu dieselbe Zusammensetzung (44·7 Procent Brom jodometrisch bestimmt) und geben mit Alkohol gekocht dasselbe Product wie auf gewöhnliche Art erhaltenes Phenanthrolindibromid.

Zersetzung durch Alkohol. Beim Übergiessen des Phenanthrolindibromids mit sehr wenig Alkohol verändert es sich nicht, wird aber der sehr sorgfältig verriebene Brei vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, so wandelt es sich unter Entwickelung von Brom sehr rasch in prächtig dunkelrothe Krystalle um; wird es dann augenblicklich vom Feuer genommen und (etwa das fünffache Volum) kalter Alkohol zugefügt, so verändern sich jene nicht mehr und können mit Alkohol, der in der Kälte kaum Spuren löst, ausgewaschen werden. Beim Trocknen nehmen sie eine weniger schöne, mehr braunrothe Farbe an. Sie schmelzen glatt bei 176—178° und werden durch Ammoniak gleichfalls in Phenanthrolinhydrat verwandelt und lassen sich, ohne eine Veränderung zu zeigen, aufbewahren.

0·2761 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0·2582 Grm. AgBr und 0·0008 Grm. Ag.

0·2486 Grm. gaben jedometrisch 0·07072 Grm. Br.

	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$	Gefunden
Br_3	40·00	40·00
Br_2	26·66	28·45.

Nachdem die glatte Umwandlung in Phenantrolinhydrat (Schmelzpunkt 66°) ausser Zweifel stellt, dass keines der Bromatome als Substituens vorhanden ist, könnte man den Körper etwa als Doppelverbindung von 1 Mol. Phenanthrolindibromid mit 1 Mol. Phenanthrolinbromhydrat, $C_{12}H_8N_2Br_2+C_{12}H_8N_2BrH$, auffassen, zu welcher Formel die gefundenen Werthe zum Theil gut stimmen, und damit stünde die Art der Zersetzung der rothen Krystalle bei weiterem Kochen mit Alkohol im Einklang.

Das Verhalten derselben, wenn sie mit Wasser gekocht werden, ist aber dann schwer zu erklären. Kaltes Wasser ver-

ändert sie nicht, beim Erwärmen wird aber Brom frei und die Krystalle in lichtgelbe Flocken verwandelt, die mit dem Phenanthrolindibromid zweifellos identisch sind. Das im Reagirrohr noch enthaltene dampfförmige Brom verwandelt aber letztere nach dem Erkalten wieder in den ursprünglichen Körper, der beim Erhitzen wieder zersetzt wird, und ist dieser Farbenwechsel wiederholt zu beobachten, bis unter fortwährendem Bromverlust ein grosser Theil der Substanz vom Wasser gelöst worden ist und die geringen Mengen des Dibromids unverändert bleiben. Diese Erscheinung ist wohl nur unter Annahme einer complicirteren Zusammensetzung ungezwungen zu erklären und muss der Verlauf ähnlicher Processe bei einfacher zusammengesetzten Körpern, wie das Chinolin untersucht werden, ehe ein sicheres Urtheil möglich wird.

Sehr wahrscheinlich steht der rothe Körper den Acidperjodiden der Chinaalkaloïde etc. sehr nahe.

Der rothe Körper erleidet bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol eine Reihe von Umwandlungen, doch konnte bisher nur das letztentstehende Product untersucht werden. Schon wenn bei Darstellung der rothen Krystalle nur einige Augenblicke zu lang gekocht wird, verwandeln sie sich zum Theil in orangerothe feine Nadeln. Die Umwandlung schreitet bei weiterem Erhitzen rasch fort, ehe sie aber beendigt ist, gehen die Nadeln schon wieder in dicke gelbe Prismen über, welche etwas schwerer, doch häufig wieder schon, bevor die orangerothe Färbung vollständig verschwunden ist, in nahezu farblose lange Nadeln, sehr ähnlich denen des Phenanthrolinchlorhydrats umgeformt werden. Die letzteren entstehen auch, wenn das gelbe Phenanthrolindibromid von vornherein mit so viel Alkohol gekocht wird, dass bald Lösung erfolgt und krystallisiren beim Erkalten dann aus.

Sie sind in Alkohol sehr schwer, leicht in Wasser löslich, auf Zusatz von Ammoniak scheiden sie freies Phenanthrolin ab, ohne dass die geringste Gasentwickelung beobachtet werden kann, wirken nicht auf Jodkaliumstärkepapier und besitzen die Zusammensetzung des Phenanthrolinbromwasserstoffsalzes.

0·2063 Grm. verloren über Schwefelsäure 0·0058 Grm. H_2O und gaben mit Silbernitrat zersetzt 0·1403 Grm. AgBr und 0·0018 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2HBr+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
$^1/_2H_2O$	3·33	2·81
BrH	30·00	29·95

Dieselben schmelzen bei 278—280° uncorr.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Bromhydrats krystallisirten beim Verdunsten geringe Mengen etwas dickerer Prismen von gelblicher Farbe, die bei 300° sich noch nicht verflüssigten und möglicherweise das Salz eines bromirten Phenanthrolins sind. Dieselben entstehen aber nur ganz untergeordnet und so lässt sich die Zersetzung des Phenanthrolindibromids derart auffassen, dass dasselbe beim Kochen mit Alkohol nach und nach sein Brom abgibt, welches auf den Alkohol einwirkend Bromwasserstoffsäure bildet und daher schliesslich Phenanthrolinbromhydrat entsteht, während Bromphenanthrolin (?) nur in Folge secundärer Reactionen auftreten dürfte.

Bromphenanthrolin. Schliesst man Phenanthrolin mit Wasser und stark überschüssigem Brom in ein Rohr und erhitzt dasselbe durch 3—4 Stunden auf 120—130°, so ist nach dem Erkalten eine braune halbfeste Masse abgeschieden, die sehr stark nach Brom riecht, während die wässerige Flüssigkeit nur geringe Mengen eines nach dem Verdunsten hinterbleibenden krystallisirten Bromhydrats enthält.

Bei allmäligem Zusatz von verdünntem Ammoniak zu der öligen Masse scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung ein bräunlichgelber fester Körper ab, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig umkrystallisirt wurde, in dem er in der Kälte schwierig, leicht dagegen in der Hitze löslich ist. Hiebei ist die Bildung einer grünlichen Substanz nicht zu verhindern, die allerdings in Eisessig schwerer löslich ist, von dem bromirten Körper aber doch nur schwierig zu trennen ist und offenbar durch Oxydation entsteht. Beim Verdunsten der in Eisessig gelösten, am leichtest löslichen Antheile über Schwefelsäure bildeten sich schliesslich gelblichbraune Krusten, die aber auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zeigten und wahrscheinlich nicht ganz rein waren.

0·1616 Grm. bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, dann mit Ätzkalk geglüht, lieferten 0·1952 Grm. AgBr und 0·0011 Grm. Ag = 51·90 Procent Br.

Für ein Dibromphenanthrolin $C_{12}H_6Br_2N_2$ berechnen sich dagegen 47·33 Procent Br, für ein Tribromderivat $C_{12}H_5N_2Br_3$ 58·96 Procent Br, so dass vielleicht ein Gemisch vorlag.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Wirkt überschüssiges Zinn mit Salzsäure auf Phenanthrolin (2 Grm. Base, 21 Grm. Salzsäure, 40 Grm. Sn), entwickelt sich gleich anfangs reichlich Wassersoff. Die Flüssigkeit färbt sich auch bei fortgesetztem Erwärmen nicht, wenn nur am Wasserbad erhitzt wird, bald aber röthlich beim Kochen über freier Flamme; beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende Zinndoppelverbindung ab.

Zur Isolirung des Reductionsproductes wurde, nachdem das Sn vollständig gelöst war, verdünnt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelzinn mit Ätzkali schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahirt.[1]

Die mit geglühter Pottasche getrocknete ätherische Lösung, zuerst am Wasserbade destillirt, dann über freiem Feuer, gibt ein hochsiedendes bräunliches Öl, das bei nochmaliger Destillation von gelblicher Farbe erhalten wird. Anfangs dickflüssig, wird es bei einigem Stehen fest, bleibt aber auch nach Monate langem Stehen amorph.

Es löst sich leicht in Äther und Alkohol, ist in Wasser in der Kälte fast gar nicht, leichter in der Hitze löslich und wird von all diesen Lösungsmitteln wieder amorph abgeschieden.

Verdünnte und concentrirte Salzsäure lösen es sehr leicht, Platinchlorid fällt ein röthlichbraunes Platinsalz, das selbst bei fractioneller Darstellung immer stark gefärbt und anscheinend theilweise zersetzt ausfiel. Jodmethyl reagirt mit dem hydrirten Phenanthrolin ziemlich leicht, doch auch hier blieb das Product stets unkrystallisirt.

---

[1] Einmal erhielten wir durch Concentriren der zinnfreien Lösung und Fällen derselben mit Ätzkali eine feste, anscheinend krystallinische Substanz, die destillirt, als nicht wieder erstarrendes Öl überging.

Vor der Analyse wurde die Substanz im Wägeröhrchen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei sich an der Oberfläche der zähen Masse ein Häutchen zeigte, das bei Zutritt von Luft, ohne dass eine Gewichtsänderung zu constatiren gewesen wäre, rasch verschwand.

0·2734 Grm. CO_2 gaben 0·7696 Grm. CO_2 und 0·1872 Grm. H_2O.

	Berechnet für			
	$C_{12}H_8N_2, H_4$	$C_{12}H_8N_2, H_6$	$C_{12}H_8N_2, H_8$	Gefunden
C	78·25	77·41	76·59	76·91
H	6·08	7·53	8·51	7·61

Obzwar die Resultate der Analyse am besten zur Formel $C_{12}H_8N_2, H_6$ passen, ist diese trotzdem die am wenigsten wahrscheinliche. Nach den bisherigen Untersuchungen über Hydrürung von Chinolin und dessen Substitutionsproducten scheinen von diesen Körpern allgemein 4 Atome H aufgenommen zu werden, beim Phenanthrolin wäre dann die Addition von 4 oder von 8 H-Atomen zu erwarten. Wahrscheinlich liegt ein Gemenge zweier Körper vor, des Tetrahydro- und des Octohydrophenanthrolins.

Nachdem bei Hydrürung der Chinolinderivate zweifellos H an das N-Atom des Pyridinringes antritt, könnten im Octohydrophenanthrolin beide Pyridinringe Wasserstoffatome addirt haben, was darum nicht uninteressant ist, da nach dem sonstigen Verhalten des Phenanthrolins (gegen Säuren, Methyljodid, etwa auch noch Brom) in der Regel nur ein Pyridinring zu functioniren scheint.

Oxydation des Phenanthrolins.

Es ist schon erwähnt worden, dass das Phenanthrolin seiner Entstehung nach in zweierlei Art constituirt sein kann. Die Untersuchung seiner Oxydationsproducte musste über die Constitution Aufschluss bringen, da nur eine Base, der die erste der S. 6 ersichtlichen Formeln zukommt, glatt eine Dicarbonsäure eines Diamins und zwar die Dicarbonsäure eines Dipyridyls liefern kann.

Die Oxydation geschieht sehr bequem durch Chamäleonlösung und verläuft sehr glatt, wenn gewisse Bedingungen eingehalten

werden. Folgendes Verfahren hat sich als das geeignetste herausgestellt:

5 Grm. wasserfreie Base werden in wenig kochendes Wasser eingetragen und unter lebhaftem Schütteln durch kaltes Wasser das Volum annähernd auf 1 Liter gebracht. Dadurch wird das Hydrat des Phenanthrolins in äusserst feiner Vertheilung abgeschieden. Der Krystallbrei wird nach dem Erkalten nun allmälig mit annähernd so viel einer 4—5procentigen Chamäleonlösung versetzt, als sich aus der Gleichung

$$3C_{12}H_8N_2 + 8KMnO_4 = 3C_{12}H_8N_2O_4 + 4K_2O + 8MnO_2$$

berechnet.

Die Entfärbung der Chamäleonlösung geht ohne jede Temperaturerhöhung vor sich, wenn in kleinen Quantitäten zugefügt wird, ist anfangs ziemlich rasch, wird aber sehr langsam, wenn etwas mehr als die von der Theorie erforderte Menge zugesetzt ist. So waren, um den Endpunkt zu erreichen, 260, 264, 274 und 276 CC. nöthig statt den berechneten 260 CC. der 5procentigen Lösung.

Zweckmässig empfiehlt es sich, jedesmal nur etwa 20 CC. zuzusetzen und die totale Entfärbung derselben abzuwarten.

Die Flüssigkeit wird, um das fein vertheilte Mangan körniger zu erhalten, im Wasserbad erhitzt, durch Dekantation und schliesslich am Colirtuch vom Niederschlag getrennt, sodann durch Eindampfen über freiem Feuer, endlich am Wasserbade concentrirt. Hiebei macht sich der Geruch nach Phenanthrolin bemerkbar und krystallisiren auch etwa 5 Procent unangegriffener Base aus.

Zur Isolirung der Oxydationsproducte verfährt man in folgender Art:

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer der wiedergewonnenen Base versetzt man, nachdem mit NO_3H annähernd neutralisirt wurde, mit der theoretisch erforderlichen Menge Silbernitrat, es erfolgt zunächst keine Fällung, wohl aber, wenn man jetzt vorsichtig Salpetersäure zufügt, so lange der Niederschlag sich noch vermehrt.

Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und mit kaltem Wasser zuerst durch Dekantation, dann am Filter gewaschen.

Ein zweites Mal haben wir vor dem Zusatz von Silbernitrat schwach angesäuert und fractionell gefällt, man kann so als Mittel- und Hauptfraction ein schneeweisses körniges Salz erhalten, die letzte ist dann wieder flockig. Ob diese kleine Verschiedenheit es verursacht hat, dass das erste Mal das Silbersalz einer einheitlichen Säure ausfiel, das zweite Mal sich geringe Mengen einer zweiten nachweisen liessen, können wir nicht entscheiden.

Um aus dem Silbersalz die freie Säure zu erhalten, ist es am zweckmässigsten, dasselbe mit Schwefelwasserstoff heiss zu zersetzen, und Filtrat vom Schwefelsilber, sowie Waschwässer stark zu concentriren. Beim Stehen scheiden sich dann reichlich grosse tafelförmige Krystalle von gelblichröthlicher Farbe aus, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle leicht ungefärbt zu erhalten sind. Diese Säure soll Dipyridyldicarbonsäure heissen. Die erste Mutterlauge gibt nach weiterem Verdampfen ein bis zwei neue Krystallisationen derselben Säure, nur das eine Mal liessen sich, wie schon erwähnt, geringe Mengen einer zweiten Säure nachweisen, die der Hauptmenge nach im Filtrat des Silberniederschlages enthalten ist.

Zur Isolirung derselben fällt man überschüssiges Silber mit Salzsäure, neutralisirt mit Soda, dampft auf ein geringes Volum ein und setzt dann Alkohol zu. Die Hauptmasse der anorganischen Salze wird dadurch gefällt, der Rest beseitigt, wenn der Rückstand der verdünnt alkoholischen Lösung in gleicher Art noch einmal behandelt wird. Nachdem dann der Alkohol wieder durch Abdestilliren und Eindampfen entfernt ist, fällt auf Zusatz von Kupferacetat ein schwerer blauer Niederschlag aus, der, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die zweite Säure in Freiheit setzt, die sich bei der Untersuchung als Chinolinsäure herausstellte, die Dicarbonsäure des Pyridins, die durch Oxydation des Chinolins und einiger Chinolinderivate erhalten worden ist.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. 24 Grm. wasserfreies Phenanthrolin (die wiedergewonnene Base in Abrechnung gebracht) lieferten 29 Grm. Phenanthrolinsäure, was mit Berücksichtigung des Krystallwassergehaltes einer Ausbeute von 77·5 Procent der theoretischen entsprechen würde. In Wirklichkeit

ist das Verhältniss günstiger, da ja ein Theil des nicht oxydirten Phenanthrolins beim Eindampfen entweicht, demnach der Berechnung sich entzieht.

Chinolinsäure entsteht nur in geringer Menge, man erhält aus 24 Grm. der Base etwa 3—4 Grm., d. i. eine Quantität, welche sich sehr annähernd aus der Minderausbeute von Dipyridyldicarbonsäure berechnet.

Weit ungünstiger sind die Ausbeuten, wenn man in concentrirterer Lösung oxydirt.

Beispielsweise muss, wenn 5 Grm. Base in 500 CC. H_2O vertheilt sind, etwa um die Hälfte der berechneten Menge Kaliumpermanganat mehr genommen werden, ehe die Oxydation langsam wird und neben ziemlich viel unverändertem Phenanthrolin ist dann hauptsächlich Chinolinsäure und weit weniger Dipyridyldicarbonsäure zu isoliren wie früher.

Die Chinolinsäure entsteht zweifellos durch weitere Oxydation der in erster Phase gebildeten Dipyridyldicarbonsäure. Sie besass alle die Eigenschaften, wie sie der Eine von uns an dem aus Chinolin entstehenden Product beobachtet hatte, verflüssigte sich unter Anderem bei 231°, gab die charakteristische blaue Fällung mit Kupferacetat und hatte die richtige Zusammensetzung.

0·2390 Grm. gaben 0·4402 Grm. CO_2 und 0·0680 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden
C	50·29	50·23
H	2·99	3·19

Dipyridyldicarbonsäure. Im vollkommen reinen Zustand krystallisirt die Dipyridyldicarbonsäure in grossen farblosen Krystallen von meist tafelartiger Ausbildung, die Krystallwasser enthalten, das durch Trocknen bei 100—110° vollständig entweicht, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur, geruchlos und von angenehm schwachsaurem Geschmack sind. Sie löst sich in kaltem Wasser schwierig, weit leichter in kochendem und liefert darin leicht übersättigte Lösungen.

Alkohol löst schon in der Kälte leicht, Äther und Benzol selbst beim Kochen überaus schwierig, Zusatz von verdünnten Mineralsäuren erhöht die Löslichkeit im Wasser bedeutend.

Im Röhrchen verliert sie zuerst Wasser, schmilzt dann unter lebhafter Kohlensäureabgabe, indem anfangs schwache Violet-, dann Braunfärbung eintritt zu einem fein krystallinisch erstarrenden Öl, ohne zu sublimiren.

Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 217° uncorr. unter Gasentwicklung. Die zuvor durch Trocknen wasserfrei gemachte Säure bräunt sich stärker beim Erhitzen und zeigt den niedrigeren Schmelzpunkt: 214—215.

Die wässerige und alkoholische Lösung wird nach Zusatz von Eisenvitriol je nach Concentration blutroth bis schön gelbroth gefärbt, die Färbung wird bei vorsichtigem Zusatz von Sodalösung anfangs nicht verändert, bei längerem Stehen beginnt eine von den obersten Schichten ausgehende langsame Entfärbung. Eisenchlorid gibt für sich keine charakteristische Färbung, wird aber Natriumcarbonat zugefügt, entsteht ein gelblicher, amorpher Niederschlag, der allmälig krystallinisch wird. Bromwasser färbt gelb, ohne eine Fällung hervorzurufen, die Färbung verschwindet erst nach langem Stehen. Auffallender Weise gibt dagegen nicht nur das Phenanthrolin, sondern auch die aus der Dipyridyldicarbonsäure unter Kohlensäureverlust entstehende Monocarbonsäure mit Brom Fällungen.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte, die Krystalle der Säure zu untersuchen und uns hierüber mitzutheilen:

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 0{\cdot}5909 : 1 : 0{\cdot}9773.$

$bc = 102°22'$

$ca = 98°51'$

$ab = 84°12'$

Beobachtete Flächen: 010, 001, 110, $1\bar{1}0$, 111, $1\bar{1}1$, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$.

Die zuerst untersuchten Krystalle waren tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen 010, bei den später gemessenen trat dagegen diese Fläche sehr zurück. Diese letzteren Krystalle sind mehr säulenförmig durch das Hervortreten der Flächen 110 und $1\bar{1}0$.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, indem wir Herrn Prof. v. Lang für vorliegende Mittheilung besten Dank sprechen.

Die Säure wurde lufttrocken und nach dem Trocknen bei 100—110° analysirt.

1. 0·2974 Grm. verloren beim Trocknen bis 110° 0·0380 Grm. H_2O.
2. 0·2604 Grm. verloren 0·0325 Grm. H_2O.
3. 0·2441 Grm. gaben 0·4541 Grm. CO_2 und 0·0986 Grm. H_2O,
4. 0·4033 Grm. gaben 0·0514 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4+2H_2O$.	1.	2.	3.	4.
C	51·43	—	—	50·74	—
H	4·29	—	—	4.49	—
$2H_2O$	12·86	12·77	12·48	—	12·74

0·2279 Grm. Trockensubstanz gaben 0·4912 Grm. CO_2 und 0·0702 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4$	Gefunden
C	59·01	58·78
H	3·28	3·42.

Die Zusammensetzung der Säure findet in der Analyse einer Reihe ihrer Salze fernere Stütze; sie macht es mehr als wahrscheinlich, dass das Phenanthrolin eine dem Phenanthren analoge Constitution hat, und die Entstehung der Dipyridyldicarbonsäure in derselben Art erfolgt wie die der Diphensäure. Dies wird durch das Verhalten der Dipyridyldicarbonsäure beim Erhitzen mit Ätzkalk ausser Zweifel gestellt, da hiebei schliesslich durch Abspaltung von 2 Molekülen CO_2 eine Base von der Zusammensetzung eines Dipyridyl's entsteht.

Salze der Dipyridyldicarbonsäure.

Die Dipyridyldicarbonsäure spielt einmal die Rolle einer Dicarbonsäure und gibt mit Metallen dementsprechend saure und neutrale Salze, das andere Mal tritt sie als Amin auf

und verbindet sich mit anderen Säuren. Wir haben von allen drei Reihen Repräsentanten dargestellt, die zum Theile charakteristisch sind.

Neutrales Kalisalz. Die mit 2 Mol. Kalilauge vermischte wässerige Lösung von 1 Mol. Säure dunstet über Schwefelsäure zu einer glasigen Masse ein, die aber mit absolutem Alkohol angerührt, sich endlich vollständig in blendend weisse, schimmernde Kryställchen umsetzt, wenn von Zeit zu Zeit der im Exsiccator verflüchtigte Alkohol erneuert und oftmals umgerührt wird. Die mit Alkohol gewaschenen Krystalle zerfliessen aber fast augenblicklich, wie die alkoholische Mutterlauge entfernt ist, so dass von der Analyse Umgang genommen wurde.

Saures Kalisalz. Auch dieses Salz dunstet aus wässeriger Lösung zu einem schwer krystallisirbaren Syrup ein, der aber in ähnlicher Weise, wie das neutrale Kaliumsalz leicht zur Krystallisation zu bringen ist. Es bildet ziemlich gut ausgebildete Prismen, die leicht im Wasser, schwer in Alkohol löslich sind, und Krystallwasser enthalten, das bei sorgfältigem Erhitzen auf 100° entweicht, während bei höherer Temperatur schon eine geringe tiefergreifende Zersetzung eintritt.

0·2887 Grm. verloren 0·0084 Grm. und lieferten 0·0865 Grm. K_2SO_4.

0·3785 Grm. lieferten 0·1095 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{12}H_7KN_2O_4+\frac{1}{2}H_2O$.	Gefunden 1.	2.
$\frac{1}{2}H_2O$	3·09	2·91	—
K	13·43	13·45	13·25.

Neutrales Calciumsalz. Die wässerige Lösung des neutralen Ammonsalzes scheidet auch bei ziemlich grosser Concentration nichts ab, wenn Chlorcalcium zugefügt wird, erst beim Eindampfen bilden sich durchsichtige, glänzende Krystalle, denen sich später kleinere, weisse beimischen. Nach dem Stehen über Nacht waren dann durchwegs homogene, kleine, schimmernde Blättchen sichtbar, die durch Waschen mit wenig Wasser, das schon in der Kälte merklich löst, von der Mutterlauge befreit und abgepresst wurden.

0·3451 Grm. verloren bis 110°0 ·0577 Grm. und hinterliessen 0·1349 Grm. Ca.

	Berechnet für $C_{12}H_6CaN_2O_4+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	16·07	16·72
Ca	11·90	11·49.

Neutrales Baryumsalz. Neutralisirt man die freie Säure gelöst in etwa der 300fachen Menge Wasser vorsichtig mit Barytwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Erhitzen fallen aber körnige, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle aus, deren Mutterlauge beim Eindampfen eine zweite, der ersten ähnliche Krystallisation liefert.

0·3733 Grm. verloren bis 146° erhitzt 0·0282 Grm. H_2O und gaben 0·2124 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_6BaN_2O_4+1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	7·11	7·66
Ba	33·57	33·45.

Neutrales Kupfersalz. Auf Zusatz von Kupferacetat zur verdünnten wässerigen Säurelösung tritt augenblicklich eine schön lichtblaue Färbung ein und erst nach einiger Zeit scheiden sich grünlichblaue, feinkörnige Krystalle ab. Nach etwa 12 Stunden ist das Kupfersalz vollständig ausgefallen, und kann durch Waschen mit Wasser, in dem es so gut wie unlöslich ist, leicht rein erhalten werden. Zur Analyse kam sorgfältig abgepresste Substanz zur Anwendung. Bis 105° verliert das Salz erheblich an Gewicht, dann aber erst wieder bei 150°, wobei gleichzeitig erheblich Zersetzung eintritt.

0·4076 Grm. Substanz gaben 0·6000 Grm. CO_2, 0·1183 Grm. H_2O und 0·0909 Grm. CuO.

0·3038 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0279 Grm. und gaben 0·0677 Grm. CuO.

0·3551 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0323.

	Berechnet für $C_{12}H_6CuN_2O_4+3H_2O$.	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	40·05	40·14	—	—
H	3·33	3·22	—	—
Cu	17·66	17·81	17·79	—
$2H_2O$	10·01	—	9·18	9·09.

Nach diesen Zahlen scheint das Salz 3 Mol. Krystallwasser zu enthalten, von welchen eines aber nur unter Zersetzung der Trockensubstanz zu entfernen ist.

Neutrales Silbersalz. Die Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt mit Silbernitrat versetzt einen weissen Niederschlag, der anfangs beim Umrühren wieder verschwindet, und erst nach weiterem Zusatz des Fällungsmittels bleibend wird. Er bildet ein weisses Pulver, bestehend aus mikroskopischen Blättern, und setzt sich auch nach langem Stehen schlecht ab.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält 31·51 % C, 2·71 H, 34·30 Ag, scheint also ein Gemenge des Neutralsalzes mit dem im Folgenden beschriebenen sauren Salz zu sein, da die anfängliche Vermuthung, dass es noch Ammoniak enthalte, sich nicht bestätigte.

Saures Silbersalz. Die in der 50fachen Menge kochenden Wassers gelöste Säure, mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit Silbernitrat versetzt, scheidet weisse Nädelchen ab, die feder- oder büschelförmig angeordnet sind. Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Analyse zeigt, Krystallwasser.

0·2283 Grm. gaben 0·2835 Grm. CO_2, 0·0674 Grm. H_2O, 0·0585 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_7AgN_2O_4+4H_2O$	Gefunden
C	34·04	33·80
H	3·54	3·28
Ag	25·53	25·62

Salzsäureverbindung. Die eingedampfte Salzsäurelösung hinterlässt eine gummöse Masse die mit concentrirter Salzsäure übergossen, nach mehreren Tagen in zum Theil sehr gut ausgebildete, durchsichtige Prismen übergeht, die einzeln und

concentrisch angeordnet sind. In Wasser sind sie sehr leicht löslich und hinterbleiben beim freiwilligen Verdunsten wieder amorph.

Die Krystalle wurden mit wenig Salzsäure angerührt, gut abgepresst und dann analysirt.

0·2796 Grm. gaben 0·2484 Grm. ClAg und 0·0010 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4.2HCl$	Gefunden
HCl	23·02	22·69.

Platindoppelsalze. Platinchlorid fällt die verdünnt salzsaure Lösung der Dipyridyldicarbonsäure nicht augenblicklich, nach mehrstündigem Stehen bilden sich aber reichlich grosse, dicke, gelbe Prismen, die unregelmässig ausgebildet sind. Beim Waschen werden sie unter Farbveränderung zersetzt, die zersetzten Krystalle sind chlorärmer und platinreicher wie die reine Substanz, bei einer zweiten Darstellung unterblieb daher das Waschen und die abgesaugten Prismen wurden nur sorgfältig zwischen Papier gepresst.

0·2799 Grm. verloren bis 125° 0·0309 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0548 Grm. Pt.

0·3258 Grm. gaben 0·2788 Grm. AgCl und 0·0019 Grm. Ag.

	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2O_4)_2H_2PtCl_6+6H_2O$	Gefunden
Pt	19·38	19·57
Cl	21·11	21·36
$6H_2O$	10·73	11·04.

Die Mutterlauge dieser Doppelverbindung setzt bei freiwilliger Verdunstung über Schwefelsäure anfänglich den beschriebenen ganz ähnliche Krystalle ab, später setzen sich diese aber in orangerothe, anscheinend rhombische Täfelchen um, die mit Wasser übergossen, lichtgelb und trüb werden, ohne aber die Form zu ändern. Durch Stehen über Ätzkali von der Hauptmasse der Säure befreit, wurden die Täfelchen sodann abgesaugt und abgepresst. Sie enthalten Krystallwasser, das unter theilweiser Zersetzung bei 100° entweicht, höher erhitzt, werden sie unter constantem Gewichtsverlust matt, endlich rostfarbig.

0·1880 Grm. verloren bis 100° 0·0159 Grm. und hinterliessen 0·0520 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_4.H_2PtCl_6+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$.....	7·58	8·45
Pt.....	27·58	27·66.

Dipyridylmonocarbonsäure. Schon früher ist bemerkt worden, dass die Dipyridyldicarbonsäure beim Erhitzen unter Verlust von Kohlensäure in eine neue, krystallinische Substanz übergeführt werden kann. Dieser Prozess ist durch einige Versuche quantitativ erfolgt worden.

0·4033 Grm. verloren bis 130° erhitzt 0·0514 Grm. = 12·74 Procent H_2O, und bei 190—195° unter Aufschäumen, Schmelzen und Bräunung 0·078 Grm = 19·5 Procent der ursprünglichen Menge, während sich für den Verlust von 1 Mol. CO_2 15·7 Procent berechnen.

5 Grm. zuerst auf 110°, dann durch $^1/_2$ Stunde auf 190° erhitzt, verloren 29·4 Procent, berechnet für 1 Mol. CO_2 + 2 Mol. H_2O. 28·6 Procent.

0·500 Grm. ebenso behandelt, verloren im Ganzen 29·6 Percent, darunter 14·1 Procent CO_2 (im Kaliapparat aufgefangen).

Zur Reindarstellung des entstandenen Körpers wird die Schmelze in Wasser gelöst, von einer geringen Menge einer humösen, braunen Substanz abtitrirt, und zur Krystallisation gedampft, die Krystalle wiederholt aus Wasser krystallisirt, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle.

Die reine Säure krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, die in der Regel als dichter Brei ausfallen. Nach dem Abpressen backt sie zusammen.

Die bei 100° getrocknete Säure sintert im Capillarrohr erhitzt bei 179° sehr stark und schmilzt zwischen 182·5—184° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, in der einzelne Gasbläschen sichtbar sind, die nach dem Abkühlen erstarrt, aber vollkommen durchsichtig und glasig bleibt und oft erst nach Tagen zu krystallisiren beginnt. Im Röhrchen stark erhitzt, destillirt sie unter geringer Zersetzung, sublimirt aber nur sehr untergeordnet. Die destillirte Säure erstarrt gleichfalls amorph, beim Reiben mit dem

Glasstabe tritt nur allmälig Krystallisation ein. Bei der Destillation ist irgend ein charakteristischer Geruch nicht zu bemerken.

In kaltem Wasser ist sie schwer, weit leichter in heissem löslich, und zwar in etwas grösserer Menge wie die Dicarbonsäure. Kalter Alkohol löst sie schwierig, kochender sehr leicht, ebenso verdünnte Mineralsäuren.

Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz von Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid eine Gelbbraunfärbung. Kupferacetat färbt sie schön lichtblau, nach kurzem Erwärmen scheiden sich prachtvoll lichthimmelblau gefärbte, seidenglänzende, kleine Nadeln ab, die in sehr viel kochendem Wasser unzersetzt auflöslich sind. Silbernitrat fällt einen Niederschlag, der sich im Überschuss der Säure, sowie in überschüssigem Fällungsmittel löst. Auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich Flocken ab, die beim Kochen zum Theil gelöst, zum Theil in ein flüssiges Harz verwandelt werden, worauf sich alsbald ein schwerer, krystallinischer Niederschlag von weisser Farbe abscheidet, und das Harz krystallinisch erstarrt. Bromwasser erzeugt einen prächtig dunkelzinnoberrothen, feinkrystallinischen Niederschlag, Platinchlorid fällt die verdünnt salzsaure Lösung in der Kälte auch bei längerem Stehen nicht, nach dem Eindampfen krystallisirten orangerothe Blätter, die im Wasser schwer löslich sind.

Die Dipyridylmonocarbonsäure enthält Krystallwasser, verwittert, wie quantitativ festgestellt wurde, nicht an der Luft und verliert das Wasser zwar schon zum grössten Theil bei 100°, vollständig aber erst bei 150°.

1. 0·2227 Grm. Trockensubstanz gaben 0·5375 Grm. CO_2 und 0·0804 Grm. H_2O.
2. 0·2233 Grm. Trockensubstanz gaben 0·5368 Grm. CO_2 und 0·0816 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_2$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C....66·00	65·82	65·56
H.... 4·00	4·01	4·05.

0·2589 Grm. verloren bis 150° 0·0362 Grm. H_2O = 13·98 Procent, während sich für einen Krystallwassergehalt von 2 Mol. 15·25, für $1^1/_2$ Mol. H_2O 11·93 Procent berechnet.

Calciumsalz. Die Säure löst sich beim Kochen mit überschüssigem Calciumcarbonat vollständig auf, nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung auf einen kleinen Rest krystallisiren beim Erkalten lange, glänzende Nadeln, blätterartig vereinigt, aus.

Das Salz gibt sein Krystallwasser vollständig erst bei 220° ab, darüber hinaus getrocknet, verliert es immer noch an Gewicht, deutliche Zersetzung ist aber erst bei etwa 265° zu bemerken.

0·3074 Grm. verloren 0·0229 Grm. und gaben 0·0877 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{11}H_7N_2O_2)_2Ca+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	7·60	7·44
Ca	8·44	8·39.

Silbersalz. Die in wenig heissem Wasser gelöste Säure, mit der annähernd äquivalenten Menge Silbernitratlösung vermischt, scheidet nach dem Erkalten einen dichten Niederschlag ab, der beim Stehen krystallinisch wird. Die filtrirten, mit Wasser gewaschenen und abgepressten, anscheinend prismatischen Krystalle wurden über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0·2893 Grm. gaben 0·4352 Grm. CO_2, 0·0681 Grm. H_2O und 0·0987 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_7AgN_2O_2+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C	41·77	41·03
H	2·53	2·61
Ag	34·17	34·12.

Die Analyse der Dipyridylmonocarbonsäure und ihrer Salze lässt keinen Zweifel darüber, dass die Dicarbonsäure schon nahe unterhalb ihres Schmelzpunktes ziemlich glatt 1 Mol. Kohlendioxyd abspaltet und in die Monocarbonsäure übergeht.

Dipyridyl. Beim Erhitzen des dipyridyldicarbonsauren Calciums, gemischt mit Atzkalk, destillirt neben Wasser ein anfangs farbloses, später braungelbes Öl, das schwerer wie Wasser, und in demselben so gut wie unlöslich ist. Dasselbe ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, leicht löslich in Äther, und besitzt einen schwachen,

dem des Pyridins äusserst ähnlichen Geruch, der recht deutlich sich bei grosser Verdünnung des Dampfes wahrnehmbar macht.

Beim Schütteln mit Äther geht das Dipyridyl in denselben über während sehr geringe Mengen eines krystallisirbaren Körpers im Wasser zurückbleiben. Die getrocknete Ätherlösung wurde destillirt und gab als Hauptfraction ein Öl, das Dipyridyl, dessen Siedepunkt zwischen 287—289° uncorr. liegt und das mit Wasserdampf so gut wie nicht flüchtig ist.

Die alkoholische Lösung desselben mit Pikrinsäure versetzt, liefert einen gelben Niederschlag einer Picrinsäureverbindung, der in kaltem Alkohol sehr schwer, weit leichter in kochendem löslich ist und nach dem Erkalten als Krystallbrei, aus mattgelben Nädelchen bestehend, wieder ausfällt. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 149·5° uncorr. Beim längeren Trocknen auf 100° tritt deutlicher Geruch auf; die denselben bedingende Zersetzung erklärt wohl die nicht unbeträchtliche Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen.

0·1722 Grm. Substanz, 2 Stunden bei 100° getrocknet gaben 0·3247 Grm. CO_2 und 0·0491 Grm. H_2O.[1]

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
C	51·42	49·87
H	3·17	3·40.

Das Dipyridyl löst sich leicht in verdünnter und concentrirter Salzsäure, beim Verdunsten im Exsiccator hinterbleiben schöne weisse Prismen des Chlorhydrates, die an die Luft gebracht, erst nach längerem Stehen etwas zerfliessen.

Die verdünnt salzsaure Lösung des Dipyridyls lässt auf Zusatz von Platinchlorid einen lichtgelben Niederschlag des Platindoppelsalzes fallen, der in kaltem und heissem Wasser, sowie in mässig concentrirter Salzsäure selbst beim Kochen schwer löslich ist, dabei aber eine leichte Farben- und Formveränderung erkennen lässt.

Das in der Kälte gefällte Salz erscheint unter dem Mikroskop in kleinen Körnern. Bis 160° lässt es sich ohne Zersetzung

[1] Dasselbe reagirte stark sauer.

zu erleiden erhitzen, von da ab tritt unter Zersetzung constanter Gewichtsverlust ein.

0·3440 Grm. verloren bis 120° 0·0038 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0836 Grm. Pt.

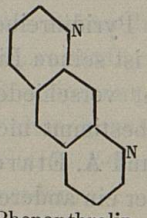
	Berechnet für $C_{10}H_8N_2H_2Cl_6Pt+{}^1/_2HO$	Gefunden
${}^1/_2H_2O$	1·55	1·55
Pt.....	33·91	34·26.

Die geringe Menge des Dipyridyls, die uns zur Verfügung stand,[1] gestatteten nicht, die Untersuchung desselben weiter auszudehnen.

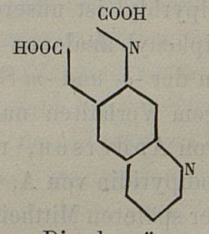
Immerhin dürfte die Zusammensetzung und damit die Natur der öligen Base genügend begründet sein und damit auch die Constitution der beiden Carbonsäuren und des Phenanthrolins.

Schliesslich sei noch kurz eines Einwandes erwähnt, der möglicherweise unseren oben niedergelegten Anschauungen gegenüber erhoben werden könnte.

Gesetzt, das Phenanthrolin hätte eine gewissermassen dem Anthracen ähnliche Constitution, könnte die Entstehung einer Dicarbonsäure der Formel $C_{12}H_8N_2O_4$ allenfalls durch die Annahme erklärt werden, dass in einem der Pyridinringe Lösung der Bindungen und Anlagerung von zwei mal zwei Sauerstoffatomen erfolgt.



Phenanthrolin.



Dicarbonsäure.

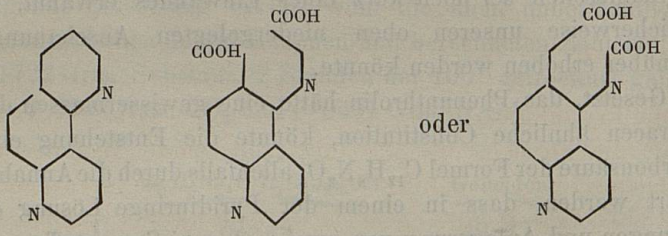
Ganz abgesehen davon, dass eine derartige Sprengung des Pyridinringes kaum zu einer Säure der Formel $C_{12}H_8N_2O_4$ führen

[1] Aus 6 Grm. Dipyridyldicarbonsäure wurden etwa 2 Grm. Öl erhalten, die in Äther aufgenommen, getrocknet und destillirt etwa 1 CC. der zwischen 287—289° siedenden Fraction gaben. Dieselbe enthielt bei der Analyse noch etwas Wasser, das wahrscheinlich nach der Destillation wieder aufgenommen wurde.

würde, stünde dieselbe mit all dem, was über das Verhalten von Pyridinderivaten bei vorsichtlger Oxydation bekannt ist, in vollkommenem Widerspruche, wobei ferner noch in Betracht zu ziehen kommt, dass eine Säure der obigen Formel sehr leicht oxydabel sein und dabei in eine Carbonsäure des Chinolins überführbar sein müsste, wofür experimentell nicht der geringste Anhaltspunkt vorliegt.

Damit steht wohl die von uns aufgestellte Constitutionsformel des Phenanthrolins sicher.

Ähnliche, wie wir glauben, unübersteigliche Hindernisse stehen der Erklärungsweise entgegen, das Phenanthrolin besässe zwar die eingangs angenommene Constitution, die Dicarbonsäure entstünde aber nicht analog der Diphensäure aus dem Phenanthren, sondern durch Anlagerung von Sauerstoff an einen Pyridinring, wie es folgende graphische Formeln bezeichnen:



Phenanthrolin Dicarbonsäure

Das Dipyridyl ist unseres Wissens der erste Repräsentant der dem Diphenyl analogen Körper der Pyridinreihe, und zwar dasjenige in der *-o-* und *-m-*Stellung. Es ist seinen Eigenschaften und sonstigem Verhalten nach bestimmt verschieden von dem Dipyridin von Anderson,[1] und ebenso bestimmt nicht identisch mit dem Isodipyridin von A. Cahours und A. Etard.[2]

In einer späteren Mittheilung soll über ein anderes Dipyridyl, dasjenige, das durch analoge Processe aus dem P-Diamidobenzol erhalten werden kann, berichtet werden.

---

[1] J. B. f. 1869, 703.

[2] J. B. f. 1880, 951.

Zur Kenntniss der Cinchon- und Pyrocinchonsäure.

Von Dr. **H. Weidel** und **R. Brix.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1882.)

Die Einwirkung von Wasserstoff auf die Lösung des cinchomeronsauren Natrons führt, wie der Eine[1] von uns vor mehreren Jahren gezeigt hat, zu einer stickstofffreien Säure, deren Bildung aus der Cinchomeronsäure unter Ammoniakabspaltung, Wasser- und Wasserstoffaufnahme vor sich geht.

Durch trockene Destillation dieser stickstofffreien Säure, welche Cinchonsäure genannt wurde, entsteht eine weitere, prächtig krystallisirte Verbindung (Pyrocinchonsäure), für welche damals die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ aufgestellt wurde. In Folge der Bestimmung der Dampfdichte (Weidel und v. Schmidt, Akad. Ber. 1879) ergab sich die Zusammensetzung dieses Pyroproductes zu $C_6H_6O_3$.

Auch die mit der Cinchomeronsäure isomeren Verbindungen gaben bei der Behandlung mit Natriumamalgam stickstofffreie Säuren, doch verläuft, wie die betreffenden Versuche gezeigt haben, die Reaction nur glatt und einfach bei der Erstgenannten. Namentlich aber konnte nur aus der Cinchonsäure ein gut charakterisirbares Zersetzungsproduct bei höherer Temperatur gewonnen werden.

Zu verschiedenen Malen hat der Eine von uns eine weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes in Aussicht gestellt, allein die mühevolle Beschaffung der so kostbaren Cinchomeronsäure verzögerte die Durchführung und den Abschluss der Untersuchung. Wir würden auch jetzt kaum unsere keineswegs auf Vollständigkeit Anspruch machenden Resultate mittheilen, wenn nicht in

---

[1] Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften 1874.

jüngster Zeit W. Roser[1] die interessante Thatsache festgestellt hätte, dass bei der Oxydation des Terpentinöls eine Verbindung entsteht, die mit der Pyrocinchonsäure identisch ist. Wir glauben daher im Interesse der Sache vorzugehen, wenn wir über die bis jetzt gewonnenen Resultate einer einschlägigen Untersuchung referiren.

Die Cinchomeronsäure, welche wir zu unserer Arbeit verwendet haben, war grösstentheils aus Pyridintricarbonsäure, die durch Oxydation von Cinchoninsäure erhalten war, nach der von Hoogewerff und van Dorp[2] angegebenen Methode dargestellt. Hiebei möge auf den Umstand aufmerksam gemacht werden, dass die Abspaltung von CO_2 mit Eisessig besonders gut verläuft, wenn man dem Eisessig circa 10% Essigsäureanhydrid zusetzt.

Nach zwei bis dreitägigem Erhitzen war die Umwandlung der Pyridintricarbonsäure in Cinchomeronsäure vollständig erfolgt und wir erhielten nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Rohproductes die reine Säure, welche in allen Eigenschaften und Reactionen mit der Cinchomeronsäure vollste Uebereinstimmung zeigte und auch durch die Analyse als solche erkannt wurde.

Von der ursprünglichen Darstellungsmethode der Cinchonsäure sind wir in mehrfacher Weise abgegangen, weil wir beobachten konnten, dass das Bleisalz, welches früher zur Abscheidung der Säure verwendet wurde, in Wasser und namentlich in der essigsaures Natron haltenden Flüssigkeit in beträchtlicher Menge löslich ist. Wir sind schliesslich bei folgendem Darstellungsverfahren stehen geblieben.

In die siedend heisse Lösung von 60 Grm. cinchomeronsauren Natrons in 2·5 Liter Wasser trägt man so lange festes Natriumamalgam ein bis die anfänglich von einem lebhaften Aufschäumen begleitete stürmische Ammoniakentwicklung gänzlich aufhört, in der Regel ist hiezu eine Zeit von vier bis fünf Stunden erforderlich. Die vom Quecksilber abgegossene, vollkommen farblose Flüssigkeit haben wir mit Schwefelsäure versetzt und zwar so das ein Theil des Natrons (am zweckmässigsten $^1/_4$ desselben)

---

[1] Ber. d. deut. chem. Gesch. Bd. 15, pag. 1318.

[2] Ber. d. deut. chem. Gesch. Bd. 15, pag. 974.

in das saure Sulfat überführt wird. Nach dem Abdampfen des Wassers wird der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein lichtgelbgefärbter Syrup, welcher noch etwas Schwefelsäure und kleine Mengen von Natron enthält. Durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt wird erstere entfernt, hierauf wird die eingeengte Lösung des chinchonsauren Baryts mit Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert eine fast farblose Lösung, welche nach dem Eindampfen die Säure als nahezu ungefärbten Syrup hinterlässt, der erst bei langem Stehen über Schwefelsäure zu einer hygroskopischen, weichen Krystallmasse erstarrt.

Die Cinchonsäure hat die Eigenthümlichkeit sich bei Gegenwart von Spuren einer Mineralsäure in eine dicke ölige Masse zu verwandeln, die erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser wieder in die ursprüngliche Säure rückverwandelt wird; theilweise tritt diese Veränderung auch durch längeres Erwärmen ein. Diese Umwandlung, die wahrscheinlich in Folge einer Wasserabspaltung (Anhydrid oder Lactonbildung) vor sich geht, ist auch die Ursache, warum die Zahlen, welche wir bei der Analyse erhielten keine völlige Uebereinstimmung zeigten. Wir haben daher, um nicht zu viel von dieser werthvollen Substanz zu verlieren, nach einem krystallisirten Salze gesucht, um die Formel und die Moleculargrösse der Cinchonsäure festzustellen, und fanden in der Barytverbindung die geeignete Substanz.

Baryumsalz der Cinchonsänre. Dasselbe wurde durch längeres Kochen der Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in grossen, dicken, fast glanzlosen Tafeln aus, wenn die concentrirte Lösung derselben allmählig über Schwefelsäure verdunstet. Leider sind die Flächen der Krystalle so rauh und gestreift, dass eine krystallographische Bestimmung nicht vorgenommen werden konnte. Dr. Brezina theilt über seine diesbezüglichen Beobachtungen Folgendes mit:

Krystalle, annähernd rechteckige Tafeln, welche nach der Tafelebene ausgezeichnet, spaltbar sind. Nach der Orientirung der isochromatischen Curven gehören die Krystalle dem triklinen System an.

Das Baryumsalz ist, krystallinisch abgeschieden, in kaltem Wasser kaum, in heissem aber ziemlich löslich. Die wässerige Lösung desselben reagirt äusserst schwach sauer und gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen, pulverigen Niederschlag, der in der Siedhitze löslich ist, beim Abkühlen aber wieder herausfällt. Bleizucker sowohl als auch Bleiessig bewirken die Entstehung von weissen, im Überschusse des Reagens löslichen Niederschlägen. Charakteristisch ist das Verhalten der durch Bleiessig hervorgebrachten Fällung in der Siedhitze. Ähnlich wie äpfelsaures Blei verwandelt sie sich hiebei in eine pflasterartig schmierige Masse. Die Baryumverbindung enthält Krystallwasser, welches erst bei 200° C. vollständig abgegeben wird.

Die Analyse des bei 220° C. zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab folgende Werthe:

I. 0·3045 Grm. Substanz gaben 0·2910 Grm. Kohlensäure und 0·0548 Grm. Wasser.

II. 0·4193 Grm. Substanz gaben 0·3014 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·4316 Grm. Substanz gaben 0·4096 Grm. Kohlensäure und 0·0747 Grm. Wasser.

IV. 0·3771 Grm. Substanz gaben 0·2716 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	26·06	—	25·88	—
H	1·99	—	1·92	—
Ba	—	42·27	—	42·35

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_7H_6BaO_6$ für das Barytsalz, welche folgende Werthe erfordert:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	26·00	25·97
H	1·85	1·95
Ba	42·41	42·30

Das lufttrockene Salz enthält 4 Molecüle Wasser, wie die folgenden Krystallwasserbestimmungen zeigen:

I. 0·3699 Grm. Substanz verloren bei 220° C., 0·0654 Grm. Wasser.

II. 0·5107 Grm. Substanz verloren bei 220° C., 0·0914 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_6BaO_6 + 4H_2O$
H_2O . . .	17·68	17·89	18·22

Aus dem Barytsalz ergibt sich die Formel der Cinchonsäure zu $C_7H_8O_6$. Mit dieser Formel stehen auch die Zahlen, welche durch die älteren Analysen[1] für das Silber-, Kupfer- und Calciumsalz ermittelt wurden und auf die Formel $C_{11}H_{14}O_9$ gerechnet waren in Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet $C_7H_6Ag_2O_6$	Gefunden
C . . . . . 20·90	21·48
H . . . . 1·49	1·82
Ag . . . . 53·73	53·62

Berechnet für $C_7H_6CuO_6$	Gefunden
C 33.66	34·41
H . . . . 2·40	2·79
Cu . . . . 25·45	25·02

Berechnet für $C_7H_6CaO_6$	Gefunden
Ca 17.69	17·80

Die Entstehung der Cinchonsäure aus der Cinchomeronsäure kann durch die Gleichung

$$\underbrace{C_7H_5NO_4}_{\text{Cinchomeronsäure}} + 2H_2O + H_2 = NH_3 + \underbrace{C_7H_8Q_6}_{\text{Cinchonsäure}}$$

zum Ausdruck gebracht werden, weil nach vollendeter Reaction in der Flüssigkeit neben Cinchonsäure nichts aufzufinden ist

[1] Ber. d. kais. Akademie d. Wissensch. 1874.

und weil die Ausbeute an cinchonsauren Baryt, bei sorgfältigem Arbeiten, den Forderungen der Gleichung nahe kommt.

Die Cinchonsäure zeigt die charakteristische Eigenschaft beim Erhitzen für sich unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung das Anhydrid einer zweibasischen Säure zu bilden, für welches wir die von Roser gebrauchte Bezeichnung

Pyrocinchonsäureanhydrid

beibehalten.

Der Zerfall der Cinchonsäure bei der trockenen Destillation liesse sich durch die Gleichung

$$\underbrace{C_7H_8O_6}_{\text{Cinchonsäure}} = CO_2 + H_2O + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Pyrocinchonsäure-anhydrid}}$$

ausdrücken, wenn nicht neben dem Pyrocinchonsäureanhydrid eine kleine Menge einer öligen Substanz entstehen würde. Leider konnten wir von diesem zweiten in unbedeutender und wechselnder Menge entstehenden Producte nicht, die zu einer Untersuchung ausreichende Quantität sammeln.

Den Angaben über das Pyrocinchonsäureanhydrid können wir Einiges beifügen. Der Schmelzpunkt der absolut reinen Säure, welche durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Äther gewonnen war, wurde zu 94·2° C. (uncorr.) gefunden, die sublimirte Säure verflüssigt sich erst bei 95·1° C. (uncorr.). Besonders bemerkenswerth ist die eminente Krystallisationsfähigkeit dieses Anhydrids. Aus Lösungen desselben in Benzol, Äther, Chloroform etc. scheidet sich die Verbindung in grossen, perlmutterglänzenden Blättern[1] ab. Besonders schön krystallisirt kann das Pyrocinchonsäureanhydrid aus einer Lösung desselben in Aceton erhalten werden, es scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels die Substanz in sehr grossen, rombischen, durchsichtigen, farblosen Tafeln ab, deren krystallographische Bestimmung Herr Dr. Brezina vorgenommen hat. Er theilt hierüber mit:

---

[1] Wasser löst die Verbindung nur beim Kochen auf, hiebei verflüchtigen sich mit den Dämpfen erhebliche Quantitäten derselben.

Krystallsystem: rombisch.
Elemente: a : b : c = 0·6265 : 1 : 1·5208.
Formen: a(100), b(010), c(001), m(110), d(021).
Spaltbarkeit: vollkommen c(001).

Winkel:

Flächen		Messung	Rechnung
a.m	(100).(110)	32° 4′	—
c.d	(001).(021)	71° 48′	—

Optische Orientirung (c b a)
+

Schon lange vor dem Erscheinen der Mittheilung Rosers haben wir aus den Salzen der Pyrocinchonsäure erkannt, dass der, durch Destillation der Cinchonsäure entstehende Körper als das Anhydrid einer zweibasischen, der Fumarsäurereihe angehörenden Säure zu betrachten ist.

Die Salze, welche wir durch anhaltendes Kochen der Säure mit einen Ueberschuss des Carbonates des betreffenden Metalls hergestellt haben, sind unscheinbare Verbindungen von mikrokrystallinischer Beschaffenheit.

Calciumsalz der Pyrocinchonsäure. Die wässerige Lösung dieser Verbindung zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Lösung des normalen buttersauren oder normalen valeriansauren Kalkes, welche, wie bekannt, in der Hitze das Salz ausscheiden. Das pyrocinchonsaure Calcium scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Form von kreideweissen, glanzlosen mikroskopischen Krystallsplittern ab, deren Formen nicht zu bestimmen sind. Die Analyse dieses krystallwasserfreien, bei 120° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·3220 Grm. Substanz gaben 0·2424 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0·3038 Grm. Substanz gaben 0·4363 Grm. Kohlensäure und 0·0865 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_6CaO_4$
C	—	39·16	39·56
H	—	3·16	3·29
Ca	22·14	—	21·97

Aus der Zusammensetzung des Kalksalzes ergibt sich für die Pyrocinchonsäure die Formel $C_6H_8O_4$. Versuche aus den Salzen, die freie Säure abzuscheiden, lieferten dieselben Resultate, wie die diesbezüglichen von Roser ausgeführten. Niemals wurde durch die Zersetzung der Salze die erhoffte Pyrocinchonsäure sondern immer deren Anhydrid erhalten.

Dass das Product der trockenen Destillation der Cinchonsäure als Anhydrid einer zweibasischen Säure aufzufassen ist, findet in der

Einwirkung von Ammoniak

auf diese Verbindung eine gewichtige Bestätigung. Wird das Pyrocinchonsäureanhydrid mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol während ein bis zwei Stunden im verschlossenen Rohre auf 100° C. erhitzt, so verwandelt es sich in das Pyrocinchonimid.

Diese Verbindung krystallisirt nach dem Verjagen des Ammoniaks und des Alkohols in schönen, durchsichtigen, starkglänzenden Blättern aus, welche in ihrem Äusseren der ursprünglichen Substanz ähnlich sind. Das Imid ist in kochendem Wasser ziemlich löslich. Alkohol nimmt es leicht auf. Es hat einen brennend süssen, hinterher bitteren Geschmack und besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, entfert an Jodoform erinnernden Geruch. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es in kleinen glänzenden Krystallblättchen, rasch erhitzt schmilzt es und wird bei höherer Temperatur total zersetzt. Der Schmelzpunkt eines mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Präparates wurde zu 118° C. (uncorr.) gefunden. Das Pyrocinchonimid hat die Eigenschaft, sich mit Salzsäure zu verbinden und liefert auch mit Platinchlorid eine krystallisirende Doppelverbindung.

Die krystallographische Bestimmung des aus verdünntem Alkokol krystallisirten Pyrocinchonimids, welche Herr Dr. Brezina ausgeführt hat, ergab:

Krystallsystem: triklin.

Elemente (in erster Näherung) $a : b : c = 1{\cdot}751 : 1 : 1{\cdot}383$.

$$\xi = 90° 34'; \ \eta = 97° 11'; \ \zeta = 74° 54'.$$

Formen: a(100), c(001), m(110), p($\bar{1}11$), q($\bar{1}\bar{1}1$).

Winkel:

Flächen		Messung		Rechnung	
a.c	(100).(001)	82°	21′	82°	23′
a.m	(100).(110)	72	7	71	56
m.c	(110).(001)	87	31	87	7
c.q	(001).($\bar{1}\bar{1}1$)	57	8	57	14
q.$\bar{m}$	($\bar{1}\bar{1}1$) ($1\bar{1}0$)	35	5	35	39
c.p	(001).($\bar{1}11$)	65	2	65	4
$\bar{a}$.p	($\bar{1}00$).($\bar{1}11$)	57	13	57	19
$\bar{a}$.q	($\bar{1}00$).($\bar{1}\bar{1}1$)	79	20	79	26
p.q	($\bar{1}11$).($\bar{1}\bar{1}1$)	99	15	99	6

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab die folgenden mit der Formel $C_6H_6(NH)O_2$ übereinstimmenden Werthe.

I. 0·3046 Grm. Substanz gaben 0·6438 Grm. Kohlensäure und 0·1543 Grm. Wasser.

II. 0·2944 Grm. Substanz gaben 30·0 CC. Stickstoff bei 21° und 746·5^{mm}.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_6(NH)O_2$
C	57·64	—	57·60
H	5·62	—	5·60
N	—	11·37	11·20

Für die Beurtheilung der Constitution des Pyrocinchonsäureanhydrids entscheidend ist die Entstehung einer wasserstoffreicheren Säure, welche durch die

Einwirkung von Natriumamalgam

in alkalischer Lösung, aus demselben gebildet wird.

Die Entstehung dieses unter dem Namen Hydropyrocinchonsäure beschriebenen Körpers wurde von dem Einen von uns vor mehreren Jahren beobachtet. Man gewinnt diese Säure sehr leicht, wenn die wässerige Lösung des pyrocinchonsauren Natron mit Natriumamalgam während einiger Stunden im Sieden erhalten wird. Nach dem Zerlegen des Natronsalzes mit Schwefelsäure kann die entstandene Verbindung mit Äther der Flüssigkeit entzogen werden. Dieselbe bleibt in Form einer fast weissen Krystallmasse nach dem Abdestilliren des Äthers zurück, die aus Wasser umkrystallisirt in Krusten erhalten wird, welche aus weissen, matten, kugelig geformten Krystalldrusen bestehen. Die Säure ist auch in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird beim langsamen Verdunsten desselben öfters in grösseren, glasglänzenden Nadeln erhalten; deren krystallographische Bestimmung Herr Dr. Brezina so gütig war vorzunehmen. Seine Untersuchung ergab:

Krystallsystem: triklin.

Elemente (in roher Näherung) $a : b : c = 2{\cdot}023 : 1 : 0{\cdot}881$.

$\xi = 93° 17'$; $\eta = 115° 8'$; $\zeta = 77° 47'$.

Formen: a(100), c(001), m(110), n($1\bar{1}0$), d($\bar{2}01$), q($\bar{1}\bar{1}0$).

Winkel:

Flächen		Messung		Rechnung	
a.c	(100).(001)	63°	24′	63°	24′
c.d	(001).($\bar{2}$01)	57	22	57	22
d.$\bar{a}$	($\bar{2}$01).($\bar{1}$00)	59	20	59	14
m.a	(110).(100)	70	38	70	38
a.n	(100).($1\bar{1}$0)	47	21	48	15
m.c	(110).(001)	78	39	78	39
c.q	(001).($\bar{1}\bar{1}$1)	43	4	44	25
q.$\bar{m}$	($\bar{1}\bar{1}$0).($\bar{1}\bar{1}$0)	58	5	56	56
n.c	($1\bar{1}$0).(100)	75	14	74	56

Die Säure sublimirt beim Erhitzen in federförmigen Krystallen.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser oder Alkohol oftmals aus krystallisirten Säure liegt bei 189° C. (uncorr.), während die durch vorsichtige Sublimation erhaltene bei 186·5° C. schmilzt. Beim Schmelzen scheint theilweise die Bildung eines Anhydrids zu erfolgen, denn die im Capillarröhrchen geschmolzene Säure erstarrt erst vollständig nach langer Zeit (24 Stunden) und zeigt dann den Schmelzpunct 151—153° C. (In der ersten Abhandlung wurde der Schmelzpunkt zu 170° C. angegeben. Der Grund für diesen zu nieder gefundenen Schmelzpunkt liegt in dem Umstande, dass aus nicht ganz reinem Pyrocinchonsäureanhydrid, wie wir am Schlusse der Abhandlung angeben werden, noch eine zweite bei 122° C. schmelzende Säure entsteht, von welcher das damals untersuchte Präparat nicht getrennt war). Die Säure krystallisirt ohne Wasser. Die Analysen der bei 100° C. getrock neten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·2871 Grm. Substanz gaben 0·5148 Grm. Kohlensäure und 0·1759 Grm. Wasser.

II. 0·3130 Grm. Substanz gaben 0·5621 Grm. Kohlensäure und 0·1897 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	48·89	48·97
H	6·80	6·73

Aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung lässt sich die Formel $C_6H_{10}O_4$ berechnen, welche verlangt

	Berechnet	Gefunden in Mittel
C	49·31	48·93
H	6·85	6·76

Die Säure, hat demnach die empirische Formel einer Adipinsäure und entsteht aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Pyrocinchonsäure-anhydrid}} + H_2O + H_2 = \underbrace{C_6H_{10}O_4}$$

Sie ist, wie sich aus der Untersuchung des neutralen Kalk- und des sauren Ammonsalzes ergeben hat, wie jene zweibasisch.

Calciumsalz. Dieses durch Absättigen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellte Salz, scheidet sich aus der eingeengten Flüssigkeit in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln ab, die dem monoklinen System angehören dürften. Die Verbindung ist selbst im heissen Wasser schwer löslich. Die Krystalle enthalten Wasser, welches sich erst bei hoher Temperatur vollständig verflüchtigt.

Die Analyse des bei 180° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·2975 Grm. Substanz gaben 0·4253 Grm. Kohlensäure und 0·1198 Grm. Wasser.

II. 0·2050 Grm. Substanz gaben 0·1504 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_8CaO_4$
C	38·98	—	39·13
H	4·47	—	4·34
Ca	—	21·57	21·73

Wie die Krystallwasserbestimmungen ergaben, enthält das lufttrockene Salz $1^1/_2$ Molecüle Wasser.

I. 0·3389 Grm. Substanz verloren bei 180°, 0·0414 Grm. Wasser.

II. 0·2326 Grm. Substanz verloren bei 180°, 0·0276 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_8CaO_4 + 1^1/_2H_2O$
H_2O	12·21	11·86	12·79

Saures Ammonsalz. Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure hinterlässt beim Verdunsten eine schwach sauere, undeutlich krystallisirte Salzmasse. Durch

öfteres Wiederauflösen und Abdampfen wird die Verbindung in stest besser ausgebildeten Krystallen erhalten, dabei wird die Reaction immer deutlicher sauer. Diese Umwandlung des neutralen in das saure Salz, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, vollzieht sich rascher bei mässigem Erwärmen. Um grössere Krystalle dieser Verbindung zu erhalten, ist es auch im letzteren Falle nöthig das Salz öfters umzukrystallisiren.

Das Ammonsalz bildet glasglänzende Prismen, welche in kaltem und warmem Wasser leicht löslich sind. Essigsaures Blei erzeugt in der nicht zu verdünnten Lösung desselben nach kurzer Zeit einen deutlich krystallisirten weissen Niederschlag. Salpetersaures Silber bringt auch in verdünnten Lösungen einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der in grösseren Mengen von siedendem Wasser löslich ist, beim Erkalten aber wieder ausfällt.

Die krystallographische, von Dr. Brezina vorgenommenen Bestimmung ergab:

Krystallsystem: monoklin (Krystalle schlecht messbar).

Elemente in erster Näherung: $a : b : c = 0{\cdot}768 : 1 : 0{\cdot}605$.

$$\eta = 107° \; 0'.$$

Formen: c(001, d(201), m(110), e(021).

Winkel:

Flächen		Messung		Rechnung	
c.d	(001).($\bar{2}$01)	—°	—′	70°	20′
c.m	(001).(110)	76	22	—	—
m.m′	(110).(1$\bar{1}$0)	72	34	—	—
c.e	(001).(021)	49	5	—	—
m.e	(110).(021)	52	43	52	50
e.d	(021).($\bar{2}$01)	77	50	77	16
d.$\bar{m}$	($\bar{2}$01).($\bar{1}\bar{1}$0)	49	50	49	54

Spaltbarkeit: nicht bemerkbar.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten, krystallwasserfreien Ammonsalzes ergab folgende Werthe:

I. 0·3016 Grm. Substanz gaben 0·4888 Grm. Kohlensäure und 0·2143 Grm. Wasser.

II. 0·3097 Grm. Substanz gaben 22·4 CC. Stickstoff bei 22·8° C. und 748·4^{mm}.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_9(NH_4)O_4$
C	44·20	—	44·11
H	7·89	—	7·97
N	—	8·74	8·59

Die Umwandlung des Pyrocinchonsäureanhydrids in eine mit der Adipinsäure gleich zusammengesetzte Verbindung erfolgt auch durch die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bei höherer Temperatur. Hiebei werden aber auch Spuren einer flüchtigen Fettsäure gebildet, deren Identificirung jedoch wegen Mangel an dem hiezu nöthigen Materiale nicht vorgenommen werden konnte.

Von den theoretisch möglichen neun Adipinsäuren sind zur Zeit bekannt:

	Schmelzpunkt	
Die normale Adipinsäure .	148—149°	Arppe[1] und Wislicenus[2].
„ α Methylglutarsäure .	76°	Wislicenus u. Limpach[3].
„ Äthylbernsteinsäure .	98°	Huggenberg[4].
„ symmetrische Dimethylsäure	165—167°	Hardtmuth[5].

---

[1] Journal für prct. Chem. Bd. 95; pag. 205.
[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 149, pag. 220.
[3] „ „ „ „ „ Bd. 192, pag. 133.
[4] „ „ „ „ „ Bd. 192, pag. 148.
[5] „ „ „ „ „ Bd. 192, pag. 144.

	Schmelzpunkt	
Die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure	74°	Tate[1].
Die Propylmalonsäure . .	96°	v. Rudzinski Rudno[2] u. Tate[1].
„ Isopropylmalonsäure .	87—91°	v. Rudzinski Rudno[2] u. Tate[1].
„ Äthylmethylmalonsäure	118°	Conrad u. Bischoff[3].

Endlich vermuthet Tate, dass die bei der Oxydation des Kampfers entstehende Säure ($C_6H_{10}O_4$) deren Schmelzpunkt bei 135 bis 140° C. liegt (v. Rudzinski, Rudno) die neunte, beziehungsweise letzte der möglichen Adipinsäuren d. i. also die β Methylglutarsäure ist.

Vergleicht man die für die verschiedenen Säuren angegebenen Schmelzpunkte mit dem, welcher für die aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehende Adipinsäure gefunden wurde, so zeigen sich solche Differenzen, dass eine Identificirung unserer Säure mit einer der bekannten unmöglich erscheint. Am nächsten noch steht der Schmelzpunkt unserer Säure dem für die Dimethylbernsteinsäure und dem für die normale Adipinsäure beobachteten.

Wir waren im Begriffe, uns grössere Mengen der beiden Säuren darzustellen um dieselben auf ihren Schmelzpunkt zu prüfen und sie mit unserer Säure zu vergleichen, allein in Folge der erschienenen Mittheilung Rosers haben wir vorläufig diese Arbeit aufgegeben.

Ueber die Dimethylbernsteinsäure liegen ausser dem Schmelzpunkt fast keine Angaben vor.

Liest man die Beschreibung, welche Arppe und Wislicenus für die normale Adipinsäure geben, so findet man, dass ausser der bedeutenden Schmelzpunktsdifferenz die meisten Eigenschaften mit denen, unserer Säure übereinstimmen.

Arppe beschreibt die Adipinsäure als glasglänzende, spröde, theils blätterige, theils prismatische Krystalle.

---

[1] Inaugural-Dissertation Würzburg, 1879.
[2] „ „ „ 1880.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 13, pag. 590.

Diese Eigenschaften konnten wir auch an unserer oft umkrystallisirten, namentlich aber an der aus Alkohol abgeschiedenen Säure beobachten.

Wislicenus beschreibt sie als körnige Krusten, welche mit bewaffnetem Auge als kugelige Aggregate kurzer, zugespitzter Krystalle sich erkennen liessen.

Diese Beschreibung trifft für die, nach dem Abdestilliren des Äthers gewonnene, aus Wasser krystallisirte Säure zu.

Das Bleisalz beschreiben beide als unlöslichen, schweren, krystallinischen Niederschlag. Das Silbersalz ist nach Arppe ein kryptokrystallinisches Pulver. Auch diese Angaben stimmen mit den Eigenschaften der betreffenden Salze unserer Säure überein.

Arppe hat endlich auch ein Ammonsalz beschrieben und Winkelmessungen an diesem gut krystallisirten Körper ausgeführt. Die Angaben hierüber sind jedoch nicht zum Vergleiche verwendbar, weil Arppe keine Analyse des adipinsauren Ammons angegeben hat, daher es nicht erweisbar ist, auf welches der Ammonsalze sich die Messung bezieht.

Die Winkelwerthe, welche Dr. Brezina bestimmt, hat zeigen keine Uebereinstimmung mit den Angaben Arppe's.

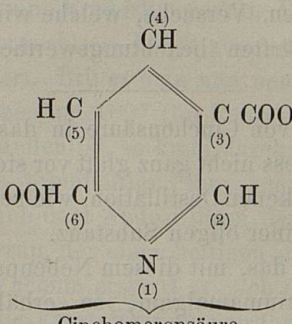
Trotz dieser mannigfachen Gleichartigkeit ist die Identität der beiden Säuren ohne directen Vergleich nicht zu behaupten.

Roser betrachtet das Pyrocinchonsäureanhydrid als das Anhydrid einer Dimethylfumarsäue und führt als Stütze dieser Ansicht die Formel der Cinchomeronsäure an, welche nach Skraup die Stellung 1, 3, 4 (N mit 1 bezeichnet) besitzt.

Eine Discussion über die Constitution der Cinchonsäure und des Pyrocinchonsäureanhydrids erscheint zwar verfrüht, weil es noch nicht möglich war die Identität unserer Adipinsäure mit einer der bekannten festzustellen und weil die Stellung der Carboxylgruppen in der Cinchomeronsäure keineswegs sicher ermittelt ist. Wir müssen aber doch bemerken, dass sich unsere Resultate unter der Voraussetzung, dass die, aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehende Säure normale Adipinsäure ist, in ebenso befriedigender Weise erklären lassen, wenn man die

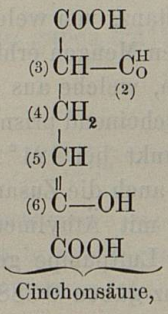
von Hoogewerff und van Dorp[1] mit einiger Berechtigung aufgestellte Constitutionformel der Cinchomeronsäure annimmt. Hoogewerff und van Dorp ertheilten derselben die Stellung 1, 2, 5. welche mit 1, 3, 6 identisch ist.

Man könnte die Verhältnisse dann ausdrücken:



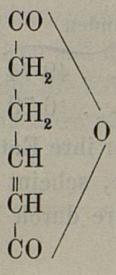
Cinchomeronsäure,

welche durch Aufnahme von O, HO und H_2 und Abgabe von NH_3 überginge in



Cinchonsäure,

die unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure des Pyrocinchonsäureanhydrid



[1] Ber. d. Deutsch. chem. Gesell. Bd. 1881, pag. 647.

bilden könnte, aus welchem durch Aufnahme von Wasser und Addition von H_2 die normale Adipinsäure entstehen müsste. Entspricht die angegebene Formel der Cinchonsäure den thatsächlichen Verhältnissen, so müsste durch Einwirkung schwacher Oxydationsmittel auf dieselbe, eine dreibasische, vieratomige Säure gebildet werden. Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellen werden, dürften beachtungswerthe Resultate ergeben.

Der Übergang von Cinchonsäure in das Pyrocinchonsäureanhydrid scheint indess nicht ganz glatt vor sich zu gehen, denn es entsteht bei der trockenen Destillation, wie schon früher erwähnt, eine kleine Menge einer öligen Substanz.

Behandelt man das, mit diesem Nebenproduct verunreinigte Anhydrid mit Natriumamalgam, so erhält man ausser der beschriebenen bei 189° schmelzenden Adipinsäure geringe Quantitäten einer zweiten in Wasser ungleich löslicheren Verbindung, die durch öfteres Umkrystallisiren von der vorigen getrennt werden kann. Diese Substanz, von welcher wir nur die zu einer Verbrennung hinreichenden Mengen erhielten, sublimirt leicht in feinen glänzenden Nadeln, welche aus wässeriger Lösung beim Verdunsten in kleinen anscheinend prismatischen Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 121° C. liegt. Wir vermuthen dass diese Säure weil sie auch die Zusammensetzung der Adipinsäure besitzt, identisch mit Äthylmethylmalonsäure ist. Die Analyse dieser unter der Luftpumpe getrockneten Säure ergab:

0·2129 Grm. Substanz gaben 0·3883 Grm. Kohlensäure und 0·1303 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_6H_{10}O_4$
C	49·74	49·31
H	6·79	6·85

Die Säure, die offenbar ihre Entstehung der Gegenwart des öligen Productes verdankt, scheint dafür zu sprechen, dass dieses aus der Cinchonsäure durch Umlagerung bei der hohen Temperatur entstanden ist.

Versuche die wir ausgeführt haben um an das Pyrocinchonsäureanhydrid statt Wasser und Wasserstoff, Brom oder Bromwasserstoff anzulagern, haben bis jetzt keine befriedigenden Resultate ergeben. Behandelt man das in Wasser vertheilte Anhydrid (im Verhältnisse von 1 Mol Anhydrid zu 1 Mol. Br.) so findet in der Kälte keine Einwirkung statt. Beim Erwärmen wird das Brom rasch verbraucht, es bleibt aber eine grosse Menge des Anhydrids unverändert. Bringt man nun neuerdings Brom hinzu bis, nach dem Erhitzen auf 100° (im Rohre) keine unveränderte Substanz mehr vorhanden ist, so kann durch Schütteln mit Äther der Flüssigkeit eine bromhältige Säure entzogen werden. Dieselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als lichtgelbgefärbter Syrup, der einen heftigen zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Im Vacuum erstarrt er nach einiger Zeit zu einer zerfliesslichen, strahlig krystallisirten Substanz.

Durch ihre Eigenschaften wurde diese Verbindung als Dibromessigsäure erkannt. Eine Brombestimmung bestätigte die Identität.

0·2406 Grm. Substanz gaben 0·4122 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

		$C_2H_2Br_2O_2$
Br	72·90	73·39

Neben der Dibromessigsäure werden noch sehr kleine Quantitäten einer anderen bromhaltigen krystallisirten Substanz gebildet, an deren Untersuchung aber Materialmangels halber nicht gedacht werden konnte.

Dass bei der Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf das Pyrocinchonsäureanhydrid, Dibromessigsäure entsteht stimmt mit den früheren und den Beobachtungen Roser's überein, nach welchen durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln das Anhydrid zu Essigsäure verbrannt wird.

Vorläufige Mittheilung über einige neue Derivate des Isobutyraldehyds.

Von Wilhelm **Fossek.**

Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1882.)

Meine vorige Abhandlung[1] hatte die unter dem Einfluss von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd entstandenen Producte zum Gegenstande. Ich hatte namentlich die zwei Körper $C_8H_{14}O$ und $C_8H_{16}O_2$ beschrieben. Es schien mir nun interessant zu untersuchen, ob dieselben Körper auch unter dem Einflusse anderer condensirender Mittel entstehen, und ich brachte demzufolge Zinkchlorid, Zinntetrachlorid und Schwefelsäure als Wasser entziehende Mittel in Anwendung.

Die genannten Substanzen wirken sämmtlich, in kleinen Mengen dem Isobutyraldehyd zugesetzt, polymerisirend, verursachen aber in grösseren Mengen angewendet unter geeigneten Umständen die Entstehung theils flüssiger, theils krystallisirter Körper, welche, wenngleich sie wahrscheinlich alle auf dem gleichen Wege durch Wasserabspaltung entstanden sind, dennoch in Verhalten und Eigenschaften wesentlich von einander, sowie von den durch Natriumacetat entstandenen Producten verschieden sind.

Bei der Behandlung des Isobutyraldehydes mit Phosphortrichlorid, welches ja auch bei der Umwandlung der Äther der Oxysäuren in die der Ölsäuren als Wasser entziehendes Mittel angewandt wird, erhielt ich keine Condensationsproducte. Es entstand ein öliges und ein schön krystallinisches, Phosphor und Chlor enthaltendes Derivat des Aldehyd. Geringe Mengen

[1] Monatsh. f. Chem. II. 614.

Phosphortrichlorid bewirkten ebenfalls die Umwandlung des Aldehyds in die trimolekulare polymere Modification.

Schliesslich brachte ich noch auf Isobutyraldehyd verdünnte Kalilauge in Einwirkung, eine Reaction, die schon Pfeiffer[1] ausgeführt, aber deren Producte er nicht weiter untersucht hat. Borodin[2] hat durch Anwendung der Kalilauge aus dem Valeraldehyd ein Condensationsproduct erhalten und Butlerow[3] war auf demselben Wege von dem Dioxymethylen zu einer „zuckerartigen Substanz", seinem Methylenitan gekommen.

Über die Einwirkung der Kalilauge auf Isobutyraldehyd bin ich bis jetzt in der Lage, folgende Mittheilungen zu machen.

Im Verein mit der Wasser entziehenden Wirkung, welche die Kalilauge auf Isobutyraldehyd durch Bildung von Condensationsproducten (hauptsächlich $C_8H_{14}O$) äussert, kommen noch zwei andere Eigenschaften derselben zur Geltung, nämlich ihre zugleich oxydirende und reducirende Wirkung. Durch das Zusammenwirken dieser Eigenschaften entstehen neben Isobutter säure und Isobutylalkohol auch Säuren und Alkohole mit doppeltem Kohlenstoffgehalt.

So konnte ich bis jetzt die Entstehung einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure von der Formel $C_8H_{16}O_3$, welche krystallinisch ist und bei 75—80° schmilzt, constatiren, sowie auch aus den noch nicht weiter untersuchten, durch die Einwirkung der Kalilauge entstandenen öligen Producten zwei neutrale krystallinische Körper trennen, welchen bei verschiedenen Eigenschaften die gleiche emp. Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt.

Der eine stellt schöne tafelförmige Krystalle dar, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind, pfeffermünzartig schmecken, bei 51·5° schmelzen und bei 222—223° überdestilliren. Dieser krystallinische Körper wird durch Acetylchlorid in ein Diacetat übergeführt, erweist sich also als ein zweiwerthiger Alkohol. Wird seine wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entstehen zwei isomere, wasserklare, ölige Producte, welche um ein H_2O ärmer als die Muttersubstanz sind, deren

---

[1] Ber. d. chem. Ges. V. 699.

[2] Ber. d. chem. Ges. III. 423.

[3] Ann. Chem. Pharm. 120, 295.

Zusammensetzung also der Formel $C_8H_{16}O$ entspricht. Von diesen Körpern ist der eine dünnflüssig, heftig nach Campher riechend und siedet bei 122—124°, während der andere geruchlos und dickflüssiger ist und erst bei 262—264° überdestillirt.

Die Art der Entstehung des krystallinischen zweiwerthigen Alkohols, sowie die Bildung H_2O ärmerer Producte durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, erinnert an die Pinakone.

Der zweite krystallisirte Körper, welchem ebenfalls die emp. Formel $C_8H_{18}O_2$ zukommt, hat ein von dem früher genannten abweichendes Krystallsystem, schmilzt bei 90° und destillirt erst bei höherer Temperatur als dieser über.

Da die Bearbeitung dieses Gebietes in dem angedeuteten Umfange noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, so übergebe ich einstweilen diese Mittheilungen der Öffentlichkeit, um dadurch einer eventuellen Bearbeitung desselben Gegenstandes von anderer Seite vorzubeugen.

Über Trimethylen.

Von **August Freund.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1882.)

Es ist allgemein bekannt, von welchem Einflusse die Erkenntniss von Isomerien auf die Entwicklung unserer gegenwärtigen Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen gewesen ist. Wenn demnach isomere Körper im Allgemeinen ein bedeutendes wissenschaftliches Interesse für sich in Anspruch nehmen, so ist leicht zu begreifen, dass solche von verhältnissmässig kleinem Moleculargewicht dies noch im höheren Grade thun müssen, weil dieselben einen leichteren Einblick in ihre innere Zusammensetzung gestatten.

Aus diesem Grunde ist denn auch unter Andern die Darstellung eines isomeren Propylens mehrfach angestrebt worden, und wiewohl bei Weitem nicht alle Wege eingeschlagen wurden, welche zu dessen Auffindung führen konnten, so ist doch auf Grundlage einiger misslungener Versuche die etwas verfrühte Ansicht ausgesprochen worden, ein solches wäre überhaupt nicht existenzfähig, wenngleich die Kenntniss zweier isomerer Propylenbromüre die Existenzfähigkeit zweier Propylene mindestens als möglich erscheinen liess.

Unter den vielen Wegen, die zur Auffindung eines zweiten Propylens führen konnten, bot derjenige der Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür die grösste Aussicht auf Erfolg. Nun ist allerdings die Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür von Reboul[1] versucht worden, ohne demselben das erwünschte Resultat gebracht zu haben; demungeachtet war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, mittelst derselben Reaction unter modificirten Verhältnissen zum Ziele zu gelangen.

[1] Compt. rend. 78. 1775.

Bei der Darstellung von normalem Butylalkohol aus Glycerin nach Fitz's Angabe, glücklicher Weise in den Besitz ansehnlicher Mengen von Trimethylenalkohol gelangt, und somit in der Lage, mir leicht vollständig reines Trimethylenbromür beschaffen zu können, glaubte ich die Gelegenheit, die erwähnte Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür einem erneuten Studium unterziehen zu können, nicht ausser Acht lassen zu dürfen. Gleich beim ersten Versuch überzeugte ich mich, dass das Trimethylenbromür schon bei gewöhnlichem Luftdrucke leicht durch Natrium zerlegt wird, so dass ich nicht begreifen kann, warum Reboul die Einwirkung in geschlossenen Röhren vornahm.

Zu meinen Versuchen diente reines, bei 164—5°—165—5° siedendes, aus Trimethylenalkohol mittelst Bromwasserstoff dargestelltes Bromür.[1] Die Einwirkung des Natriums auf das Bromür geschieht am besten in einem Kölbchen von circa 100 CC. Inhalt, an dessen etwa 10 Cm. langen Hals ein schief nach Aufwärts gerichtetes, mit dem unteren Ende eines Liebig-schen Kühlers verbundenes Rohr angeschmolzen ist. In dem obern Ende des Kühlers ist ein kleiner mit wenig Alkohol gefüllter Kugelwaschapparat befestigt, aus welchem das Gas in ein Gasometer geleitet wird. Nachdem zu dem Bromür einige Stückchen Natrium (etwa 0·5 Grm.) gebracht worden, wird das Kölbchen mit einem Stöpsel geschlossen, und hierauf nahe zum Siedepunkte des Bromürs erhitzt.

Alsbald beginnt eine energische Gasentwicklung, und ist es nöthig zur Mässigung derselben die Lampe zu entfernen wenn die Gasentwicklung aufzuhören beginnt. Ist eine Portion Natrium in Bromnatrium verwandelt worden, so wird eine neue Quantität zugesetzt, und so fortgefahren, bis der Inhalt des Kölbchens in Folge des entstandenen Bromnatriums teigig geworden ist.[2]

Es ist gut während der Reaction, durch entsprechendes Bewegen des Kölbchens dafür zu sorgen, dass das Natrium mit dem Bromür in Berührung bleibe, was namentlich dann durchaus nöthig ist, wenn der Inhalt des Kölbchens teigig zu werden beginnt, da dann das Natrium im Bromnatrium eingehüllt und leicht ausser

[1] Monatshefte f. Chm. u. verw. Th. u. Wissensch. Wien, 1881; S. 639.

[2] Dies findet statt, nachdem auf 140 Grm. Trimethylenbromür etwa 5 Grm. Natrium eingewirkt haben.

Contact mit dem Trimethylenbromür gesetzt wird. Ist der Inhalt des Kölbchens derart teigig geworden, dass das zugesetzte Natrium nicht mehr einwirken kann, so wird noch eine kurze Zeit erwärmt, dann erkalten gelassen, und, nachdem die Communication zwischen Gasometer und Kölbchen abgesperrt worden, dieses letztere entleert und von neuem beschickt.[1] Dazu kann entweder frisches Trimethylenbromür, oder dasjenige verwendet werden, welches man aus der Reactionsmasse durch Absaugen mittelst einer Pumpe rückgewinnen kann.[2]

Das in der angeführten Weise gewonnene Gas ist mit leuchtender Flamme brennbar und besitzt einen, dem gewöhnlichen Propylen und Butylen ähnlichen Geruch.

Verhalten des Gases gegen Brom.

Zur Constatirung der chemischen Eigenschaften des Gases wurde es zunächst durch Brom geleitet. Hierzu bediente ich mich eines Kugel-Apparates, welcher aus einem unter einem Winkel von etwa 60° gebogenen Glas-Rohre gefertigt war, dessen längerer (etwa 30 Cm. langer) Schenkel in fünf kleinere und eine dem Ende des Schenkels zunächst liegende grössere, der kürzere hingegen in eine einzige grössere Kugel ausgeblasen war. Nachdem der Kugel-Appparat mit Brom beschickt worden, wurde demselben eine solche Lage gegeben, dass der kürzere, mit einer Kugel versehene Schenkel senkrecht zu stehen kam. Nun wurde durch den Apparat das Gas bei der senkrecht stehenden Kugel hinein in einen mit Wasser gefüllten zweiten Gasometer geleitet.

---

[1] Zur Constatirung, dass das in dieser Weise erhaltene Gas nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Propylen, genügt übrigens eine einzige Operation mit etwa 140 Grm. Trimethylenbromür, wobei etwa 2 Liter Gas erhalten werden, welche, wie weiter unten beschrieben werden soll, 5 Grm. normales Propyljodür zu liefern fähig sind.

[2] Aus der teigigen Reactionsmasse konnte bei meinen Versuchen gegen 85 Perc. Trimethylenbromür rückgewonnen werden, und zwar durch blosses Absaugen etwa 65 Perc., durch Extrahiren des auf dem Filter bleibenden Bromnatriums mit Äther (oder durch Lösen im Wasser) weitere 20 Perc.

Das Verhalten des Gases gegen Brom ist ein auffallend verschiedenes von jenem des gewöhnlichen Propylens, mit welchem ein Controllversuch angestellt wurde. Während nämlich das gewöhnliche Propylen leicht und vollständig bis zum Entfärben des Broms absorbirt wird, was namentlich bei etwas rascherem Hindurchleiten von merklicher Wärmeentwicklung begleitet ist, wirkt das aus Trimethylenbromür erhaltene Gas auf Brom anscheinend gar nicht ein. Anfänglich wurde der Versuch in der Weise gemacht, dass in den Kugel-Apparat wenig Brom (2—3 CC.) kam, und nun das Gas durch das Brom hindurch langsam, Blase für Blase, in ein zweites Gasometer geleitet wurde. Nach einmaligem Hindurchleiten hatte sich das Volum des Gases nur wenig vermindert, und nach dem Entleeren des Broms in ein Fläschchen und Durchschütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron, blieben nur wenige Tropfen einer schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit zurück. Auch das Einstellen des Absorptionsapparates in directes Sonnenlicht hatte kaum besseren Erfolg; und erst dann, nachdem in den Kugel-Apparat eine grössere Menge Broms gegeben und das Gas mehrere Male hindurchgeleitet wurde, konnte eine für die Untersuchung hinreichende Menge Bromür gewonnen werden, wiewohl auch da noch eine merkliche Menge Gas unabsorbirt blieb.[1]

Das durch Einwirken des Gases auf Brom gebildete Bromür erwies sich hinsichtlich der Zusammensetzung und der sonstigen Eigenschaften als identisch mit Trimethylenbromür. Nach entsprechendem Reinigen und Trocknen der Destillation unterworfen, zeigte das Thermometer, nachdem kaum einige Tropfen herüberdestillirt waren, 165°, und innerhalb dieser Temperatur und 180° C. war alles hinüberdestillirt. Bei wiederholter Destillation

[1] Eine Verbrennung zeigte, dass das rückständige Gas Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthielt, wie vor dem Hindurchleiten durch Brom. Auf 100 Th. C. wurden nämlich 17·7 H. gefunden — im frisch bereiteten Gase auf 100 C. 18·1 H. — für Propylen berechnet sich auf 100 C. 16·66 H. für Propan auf 100 C. 22·2 H. Die Vermuthung, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Trimethylenbromür allenfalls unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit Propan gebildet worden sei, fand sich demnach nicht bestätigt.

wog der unterhalb 165° überdestillirte Antheil 1—3 Grm., jener zwischen 165°—170° 18 Grm., zwischen 170°—180°. 7·5 Grm.

Der zwischen 165°—170° herübergegangene Antheil wurde für die Analyse und Bestimmung des specifischen Gewichtes verwendet, welch letzteres = 1·978 bei 19° C. gegen Wasser von 4° gefunden wurde.

0·4222 Grm. gaben 0·7784 Grm. AgBr, entsprechend 78·46 Perc. Br.

0·7402 Grm. gaben im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Silber, verbrannt, 0·4706 Grm. Co_2, und 0·1974 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C ...	17·34	17·82
H	2·96	2·97
Br...	78·46	79·19

Verhalten des Gases gegen Jodwasserstoff.

Liefert schon das Verhalten des aus Trimethylenbromür mittelst Natrium erhaltenen Propylens gegenüber Brom einen hinreichenden Beweis für die Nichtidentität desselben mit dem gewöhnlichen Propylen, so ist dies hinsichtlich seines Verhaltens gegenüber Jodwasserstoff noch in weit höherem Grade der Fall.

Das Verhalten des Gases gegenüber Brom liess erwarten, dass dasselbe dem Jodwasserstoff gegenüber sich nun vollends reactionsunfähig erweisen werde. Der Versuch lehrte jedoch vom Gegentheil, und lieferte einen Beweis mehr, wie trügerisch Analogieschlüsse sein können. Es zeigte sich nämlich, dass das Trimethylen, wenn nicht leichter, so doch jedenfalls nicht schwerer von rauchender Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt wird, wie das gewöhnliche Propylen, mit welchem auch hier ein Controllversuch angestellt wurde.

Als Absorptionsapparat diente ein mit seitlich angeblasenem Rohr versehenes Kölbchen, in dessen Hals ein 20 Cm. langes, 2 Cm. breites, mit Glasperlen gefülltes und beiderseits eng ausegzogenes Rohr mittelst eines Korkes derart befestigt war, dass das untere Ende des Rohres bis nahe am Boden des Kölbchens mündete; das obere rechtwinkelig gebogene Ende des Rohrs war

mit drei kleinen Kugelapparaten in Verbindung gesetzt, von denen der erste Wasser, der zweite 3—4 CC. Alkohol, der dritte wieder Wasser enhielt. Dieser Letztere stand mit einem mit Wasser gefüllten Gasometer in Verbindung. Nachdem in das Kölbchen eine entsprechende Menge (etwa 20 CC.) höchst concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure eingefüllt worden, wurde die seitliche Öffnung des Kölbchens mit dem das Gas enthaltenden Gasometer in Verbindung gesetzt, nachdem noch zuvor ein kleines mit $CaCl_2$ gefülltes Trocken-Röhrchen dazwischen eingeschaltet worden. Durch den Druck des Gases wurde die Jodwasserstoffsäure in das mit Glasperlen gefüllte Rohr senkrecht in die Höhe getrieben, wodurch einerseits ein kleiner Druck im Apparate hergestellt, und anderseits dem Gase die Möglichkeit geboten wurde, mit der Jodwasserstoffsäure in möglichst innige Berührung zu treten.

Nachdem das Gas durch den Absorptionsapparat hindurch in den andern Gasometer getrieben worden, wurde die Lage der Gasometer gewechselt, worauf abermals das Gas aus einem Gasometer in den andern geleitet wurde.

Dies wurde so oft wiederholt, bis das aus dem Absorptionsapparat austretende Gas sich als nicht mehr brennbar erwies.[1] Während der ganzen Operation, welche etwa ein achtmaliges Hindurchleiten des Gases durch den Absorptionsapparat forderte, wurde die Jodwasserstoffsäure zweimal durch frische ersetzt. Nach beendeter Einwirkung wurde der Inhalt des Kölbchens mit Wasser verdünnt, mit etwas schwefeliger Säure entfärbt und solange destillirt, als noch Öltropfen in die Vorlage übergingen. Bei der Destillation wurde zwischen Kölbchen und Kühler das mit Glasperlen gefüllte Rohr eingeschaltet, um das den Glasperlen adhärirende Jodür nicht zu verlieren. Aus dem mit Alkohol gefüllten Kugel-Apparate konnte durch Wasser ebenfalls eine kleine Menge Jodürs abgeschieden werden.

---

[1] Schon das usprünglich zur Verwendung gebrachte Gas musste eine gewisse Quantität atm. Luft enthalten. Wollte man nämlich nicht viel an Gas verlieren, so musste gleich zu Anfang, ehe noch sämmtliche aus dem Apparat stammende Luft verdrängt war, das Gas in den Gasometer geleitet werden. Während der Absorption kam auch noch etwas Luft hinzu, welche selbstverständlich zurückbleiben musste.

Im Ganzen erhielt ich bei Verarbeitung von etwa 4 Liter Gases 10 Grm. an Jodür, welches fast vollständig, d. i. 8·5 Grm. zwischen 101·5°—103° C.[1] beim Drucke von 736·5 Mm. herüberdestillirte (im Kölbchen blieben 0·8 Grm.) und bei 24° ein specifisches Gewicht = 1·7187 gegen Wasser von 4° besass.

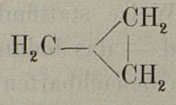
0·4396 Grm. dieses Jodürs gaben 0·6064 Grm. AgJ entsprechend 74·54 Perc. Jod. Die Rechnung verlangt für C_3H_7J 74·7 Perc J.

Dass dieses Jodür normales Propyljodür ist, dafür spricht ausser dem Siedepunkte auch noch der Umstand, dass dasselbe die von V. Meyer entdeckte für primäre Alkohole characteristische Nitrolsäure-Reaction in prägnantester Weise gab.

Es wäre somit ausser Zweifel gestellt, dass zwei Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel C_3H_6 existenzfähig sind, und es handelt sich nur noch darum, welche Constitution denselben zuerkannt werden soll.

Bei der Leichtigkeit, man könnte sagen Leichtfertigkeit, mit welcher gegenwärtig über die Constitution höchst complicirter Verbindungen abgeurtheilt wird, sollte man meinen, dass bei so einfachen Körpern, wie dies die beiden Propylene sind, gar kein Zweifel darüber herrschen könne, welche Constitution jedem derselben zukomme.

Und in der That, unter Veraussetzung, dass dem gewöhlichen Propylen die in der Formel: $CH_3-CH=CH_2$ zum Ausdruck gebrachte Constitution zukömmt, würde für das neue Propylen (einer zweiten Voraussetzung nach, nämlich dass in beiden Kohlenwasserstoffen nur vierwertiger Kohlenstoff functionire) nur die Formel:



zülässig sein. Gibt man jedoch zu, dass eines der drei Kohlenstoffatome als zweiwertig functionire, dann wären die Structur-Formeln:

---

[1] Bei einem Controllversuch in ähnlicher Weise aus gewöhnlichem Propylen dargestelltes Propyljodür destillirte vollständig zwischen 87° bis 92·5° herüber.

I. II. III. IV.

$CH_3-\overset{I}{C}-CH_3$, $CH_3-CH_2-\overset{II}{C}H$, $CH_3-CH=CH_2$, $H_2C\begin{smallmatrix}CH_2\\|\\CH_2\end{smallmatrix}$

möglich, und die Entscheidung, welche von ihnen dem gewöhnlichen, und welche dem neuen Propylen zuzuschreiben sei, ist dann weniger leicht.

Der Umstand, dass das gewöhnliche Propylen unter Andern, nach Friedel und Ladenburg,[1] aus Metylchloracetol durch Einwirkung von Natrium entsteht, würde für die erste Formel sprechen, wonach dasselbe als zweifach methylirtes Methylen aufzufassen wäre. Damit stünde auch im vollständigen Einklange die Bildung von secundärem Propyljodür aus gewöhnlichen Propylen und HJ. Der Umstand hingegen, dass aus gewöhnlichem Propylen durch Vereinigung mit Chlor ein von dem Methylchloracetol verschiedenes Chlorür entsteht (und ebenso durch Vereinigung mit Brom ein von dem Methylbromacetol verschiedenes Bromür), so wie die Umwandelbarkeit des Propylenbromürs in Glycol und gew. Milchsäure, sprechen wiederum zu Gunsten der Formel III, mit welcher ebensogut die Bildung von secundärem Propyljodür in Einklang gebracht werden kann, wenn man die Regel gelten lässt, dass bei Anlagerungen von HJ, das J an das mit der geringsten Menge Wasserstoffs verbundene Kohlenstoffatom sich anlagere.

Ob in den beiden Propylenen überhaupt ein Kohlenstoffatom als zweiwertig functionirend angenommen werden kann, darüber schien mir das Verhalten der beiden Propyljodüre gegenüber Kalihydrat Aufschluss geben zu können.

Die Lostrennung der Elemente des Jodwasserstoffs kann nämlich entweder in der Weise stattfinden, dass — wie dies allgemein angenommen wird — das Jodatom von einem, und das Wasserstoffatom von einem benachbarten Kohlenstoffatome entnommen wird, in welchem Falle aus beiden Jodüren ein und dasselbe Propylen entstehen müsste im Sinne der Gleichungen:

$$CH_3-CH\boxed{H}-CH_2\boxed{J}=CH_3-CH=CH_2+HJ$$

$$CH_3-CH\boxed{J}-CH_2\boxed{H}=CH_3-CH=CH_2+HJ$$

[1] Bull. soc. chem. 2 VIII. 146, u. Zeitschr. f. Chemie 1868, 47.

oder aber, es könnte Jod und Wasserstoff von ein und demselben Kohlenstoffatome sich lostrennen, in welchem Falle zwei verschiedene Propylene entstehen müssten, wie aus den Gleichungen:

$$CH_3 - CH_2 - CH\,HJ = CH_3 - CH_2 - \overset{\|}{C}H + HJ$$

$$CH_3 - C\,HJ - CH_3 = CH_3 - \overset{\|}{C} - CH_3 + HJ$$

zu ersehen ist.

Endlich wäre noch der Fall denkbar, dass die beiden Jodüre gegen Kalihydrat, hinsichtlich Abspaltung von Jodwasserstoff, sich verschieden verhalten, in welch letzterem Falle jedoch ebenfalls zwei verschiedene Propylene resultiren müssten nach den Gleichungen:

$$CH_3 - CH_2 - CH\,HJ = CH_3 - CH_2 - \overset{\|}{C}H + HJ$$

$$CH_3 - CH\,J - CH_2\,H = CH_3 - CH = CH_2 + HJ$$

oder

$$CH_3 - CH\,H - CH_2\,J = CH_3 - CH = CH_2 + HJ$$

$$CH_3 - C\,HJ - CH_3 = CH_3 - C - CH_3 + HJ.$$

Hinsichtlich des Verhaltens der beiden Propyljodüre gegenüber Kalihydrat fand ich zwar Angaben,[1] wornach zu schliessen wäre, dass aus beiden ein und dasselbe, und zwar das gewöhnliche Propylen entsteht, demungeachtet hielt ich es nicht für überflüssig, mich hievon persönlich zu überzeugen. Ich habe dessfalls einerseits normales, aus Gährungspropylalkohol mittelst Jodwasserstoff dargestelltes Propyljodür, anderseits secundäres, aus (durch Reduction von reinem Aceton mittelst Natrium gewonnenem) Isopropylalkohol in gleicher Weise bereitetes Jodür auf

[1] Die eine bezüglich des Isopropyljodürs von Erlenmeyer Ann. d. Ch. und Ph. 139. S. 228; die andere bezüglich d. norm. Propyljodürs von Chancel, Ann. d. Ch u. Ph. 151, S. 305.

Kalihydrat in wässeriger und alkoholischer Lösung einwirken lassen. Im ersteren Falle fand weder beim primären noch beim secundären Jodür Einwirkung statt, in alkoholischer Lösung aber wurde, ebenso aus einem, wie auch dem andern Jodür ein und dasselbe Propylen, und zwar das gewöhnliche, gewonnen, welches von Brom leicht und vollständig absorbirt wurde, und ein unter dem Drucke von 726 Mm. bei 140·5° — 141·5° siedendes Propylenbromür lieferte, dessen specifisches Gewicht = 1·9267 bei 19·5° C. (gegen Wasser von derselben Temperatur) gefunden wurde.

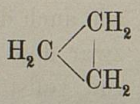
Gegenüber diesem Verhalten der beiden Propyljodüre kann demnach kein Zweifel mehr darüber herrschen, dass die für das gewöhnliche Propylen allgemein gebrauchte, von Erlenmeyer herrührende Formel: $CH_3CH=CH_2$ die richtige ist. Für das neue Propylen würde demnach nur zwischen den Formeln:

$$CH_3-CH_2-\overset{\|}{C}H \text{ und } H_2C\begin{cases}CH_2\\ |\\ CH_2\end{cases}$$

die Wahl zu treffen sein.

Gegen die erstere Formel spricht der Umstand, dass aus dem neuen Propylen durch Vereinigung mit Brom, Trimethylenbromür entsteht, über dessen Constitution gegenüber der Umwandelbarkeit desselben in Trimethylenalkohol und der Oxydirbarkeit dieses letzteren zu Äthylenmilchsäure, sowie auch, dass der Trimethylenalkohol in γ-Oxybuttersäure, wovon an einem andern Orte die Rede sein soll, vermittelst einfacher Reactionen überführbar ist, kein Zweifel herrschen kann. Von einem der Formel: $CH_2-CH_2-\overset{\|}{C}H$ nach constituirten Propylen wäre übrigens zu erwarten, dass es durch Vereinigung mit Chlor ein Chlorür von der Formel: $CH_3-CH_2-CHCl_2$, d. i. das bekannte Propylidenchlorür gäbe. Nun ist zwar allerdings das Gegentheil hievon nicht experimentell bewiesen worden, — dem Verhalten des neuen Propylens gegenüber Brom, und der Ueberführbarkeit des dabei resultirenden Trimethylenbromürs in das bei 119·5° siedenden Trimethylenbromür nach, kann es jedoch kaum zweifelhaft sein, dass das neue Propylen sich mit Chlor nicht zu Propy-

lidenchlorür, sondern zu dem entsprechenden Trimethylenchlorür verbinden werde. Es bliebe sonach für das neue Propylen, nur die Formel:



übrig, und der Name „Trimethylen“ gerechtfertigt selbst für den Fall, dass man in demselben sogenannte freie Valenzen annehmen wollte, wofür aber dem Verhalten des Trimethylens nach vorläufig kein Grund vorhanden ist.

Schliesslich sei mir gestattet, Herrn Joseph Frühling, welcher so freundlich war, eine grössere Parthie Glyceringährungsrückstände auf Trimethylenalkohol aufzuarbeiten, und auch sonst bei der vorliegenden Untersuchung mir behülflich gewesen ist, hiermit meinen besten Dank auszusprechen.

Über Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin.

Von C. Etti.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

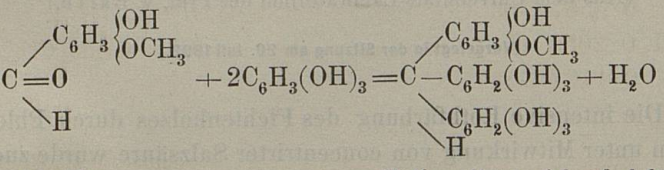
Die intensive Rothfärbung des Fichtenholzes durch Phloroglucin unter Mitwirkung von concentrirter Salzsäure wurde zuerst von Wiesner beobachtet. Diese Erscheinung findet nach der im diesjährigen Junihefte dieser Zeitschrift, p. 399, von Herrn Max Singer mitgetheilten Versuchen darin ihre Erklärung, dass Vanillin ein ständiger Bestandtheil des Holzes ist und mit Phloroglucin unter Mitwirkung von wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, besonders aber Salzsäure, eine feurig rothgefärbte Verbindung bildet.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, die Verbindungen des Aldehyds Vanillin sowohl mit Phloroglucin, wie auch mit Pyrogallol darzustellen, um ihre Eigenschaften näher kennen zu lernen. Dabei zeigte es sich bald, dass 1 Molekül Vanillin je 2 Molekül der genannten Phenole zu binden vermag. Dieses Verhalten weist auf einen Vorgang hin, welchen A. Baeyer (Berl. Berichte V, 1096) bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Pyrogallol und Methylenacetat wahrnahm. Später hat A. Baeyer (Berl. Berichte XII, 645) den Verlauf der Reaction von Aldehyden auf Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel in folgender Gleichung allgemeingiltig ausgedrückt:

$$CH_3COH + 2(C_6H_5OH) = CH_3C(C_6H_4OH)_2H + H_2O.$$

Dabei kommt Baeyer zum Schlusse, dass die in solcher Weise entstandene Verbindung als eine dem Phenolphtaleïn analoge zu betrachten sei, da in dem Phtalsäureanhydrid bei

seiner Einwirkung auf Phenole der Sauerstoff der einen von den zwei in Orthostellung befindlichen $-C=O$ Gruppen die nämliche Rolle spiele, wie der eines Aldehyds. Ist nun der in Reaction eintretende Aldehyd ein aromatischer, so bildet sich analog der Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Phenolen ein Derivat des Triphenylmethans, jedoch ohne, wie die Phenolphtaleïne einen Carboxylrest zu enthalten. Demnach muss der Vorgang bei der Einwirkung von Vanillin auf Phloroglucin, respective Pyrogallol, nach folgender Gleichung stattfinden:



Vanillin

Methoxylirtes, siebenfach hydroxylirtes Triphenylmethan.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche haben ergeben, dass wirklich die Reaction in der angeführten Weise verlauft, jedoch die erhaltenen Producte sehr unbeständig sind, indem sie unter Wasserverlust in anhydridartige Körper übergehen.

Zur Bereitung der Verbindung des Pyrogallols mit Vanillin, für die ich den Namen Pyrogallovanilleïn vorschlage, wurden 1 Molekül Vanillin (1 Grm.) und 2 Molekül Pyrogallol (1·67 Grm.) in 20 CC. Weingeist (96%) gelöst und 50 CC. concentrirter Salzsäure hinzugemischt, wodurch die Flüssigkeit eine weinrothe Färbung annahm. Nach einer halben Stunde wurde bis zur Trübung der Flüssigkeit Wasser zugesetzt. Nach 24 Stunden hatte sich die entstandene Verbindung am Boden des Gefässes in hellblauvioletten Kryställchen abgeschieden, von denen einzelne unter dem Mikroscope deutlich wetzsteinartige Formen zeigten. Die Krystalle wurden auf einem Leinwandfilter gesammelt, abgesaugt und mit verdünntem Weingeist (60%), der mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure gemischt war, ausgewaschen. Durch Abdampfen des Filtrats bei gelinder Wärme wurde nach dem Erkalten der Rest der noch gelösten Substanz gewonnen.

Während der eine Theil der blaugefärbten Krystalle ohne weiteres zum Trocknen über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht wurde, wurde der andere Theil in der hinreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst und aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, wobei die Verbindung farblos niederfiel. Man sammelte sie und nachdem sie durch Auswaschen mit Wasser vollständig von Salzsäure befreit war, trocknete man sie über Schwefelsäure, bis kein Gewichtsverlust mehr innerhalb 12 Stunden bemerkt wurde.

I. 0·2451 Grm. der so vorbereiteten farblosen Substanz gaben 0·5567 Grm. CO_2 und 0·1098 Grm. H_2O.

II. 0·2653 Grm. Substanz gaben 0·6058 Grm. CO_2 und 0·1124 Grm. H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
	I	II	
C.....	61·95%	62·27%	62·18%
H.....	4·97 „	4·70 „	4·66 „

Letztere Formel geht, wie schon oben erwähnt, aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Vanillin}}{C_8H_8O_3} + 2\underset{\text{Pyrogallol}}{C_6H_6O_3} - H_2O = \underset{\text{Pyrogallovanilleïn}}{C_{20}H_{18}O_8}$$

hervor.

Die durch Salzsäure blaugefärbten Krystalle des Pyrogallovanilleïns wurden unter denselben Cautelen getrocknet, wie die farblosen, wodurch ihre Farbe an Intensität nichts verlor. Bei der Verbrennung stellte sich heraus, dass sie denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt besitzen, wie die farblosen. Beim Glühen mit Ätzkalk zeigte es sich, dass sie nur Spuren von Salzsäure enthalten, hiedurch ist bewiesen, dass Pyrogallovanilleïn nur Spuren von Salzsäure bedarf, um blaugefärbt zu erscheinen, welche Farbe auch beim Trocknen über Schwefelsäure nicht verschwindet.

Sowohl die farblosen als gefärbten Krystalle sind geruchlos, in Wasser unlöslich, in Äther schwerlöslich und nur in sehr hochgradigem Weingeist leichtlöslich. Werden sie längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt oder bei 100°—110° getrocknet, so

nehmen sie an Gewicht ab, indem sie eine bestimmte Quantität Wasser verlieren.

Von den farblosen Krystallen, welche innerhalb 12 Stunden an Gewicht nicht mehr abgenommen hatten, liess man einen Theil mehrere Tage weiter über Schwefelsäure stehen, bis das Gewicht nach neuerdings constatirter Abnahme constant blieb und dann selbst beim nachherigen Trocknen bei 110° sich nicht mehr änderte. Die Verbindung, welche übrigens unter dem Mikroscope noch immer krystallinische Structur zeigte, hatte dabei einen Stich ins röthliche angenommen.

I. 0.251 Grm. so getrockneter Substanz gaben 0·5849 CO_2 0·1065 Grm. H_2O.

II. 0·257 Grm. der blaugefärbten, bei 150° getrockneten Krystalle gaben 0·5989 Grm. CO_2 und 0·1084 Grm. H_2O.

In Percenten

	I	II
C.....	63·42	63.51
H.....	4·71	4·68

Aus diesem Resultate ergibt sich bei näherer Betrachtung, dass 2 Moleküle der Verbindung, 1 Molekül Wasser verloren haben,

$$2(C_{20}H_{18}O_8) - H_2O = C_{40}H_{34}O_{15}.$$

Letztere Formel verlangt

C.....	63·66%
H.....	4·51 „

Im Falle 1 Molekül Substanz 1 Molekül Wasser abgegeben hätte, wäre die Formel $C_{20}H_{16}O_7$, welcher jedoch C = 65·22% und H = 4·35% entspricht.

Die Verbindung von Phloroglucin und Vanillin, die ich Phloroglucinvanillein nennen will, wurde auf ähnliche Weise wie das Pyrogallovanillein bereitet. 1 Molekül Vanillin und 2 Molekül krystallisirtes wasserhaltiges Phloroglucin (1 Grm. : 2·06 Grm.)

wurden in 20 CC. starken Weingeists gelöst und 50 CC. concentrirter Salzsäure hinzugegossen.

Beim Verdünnen der nun weinrothgefärbten Lösung mit Wasser fiel die Verbindung in röthlichgefärbten Kryställchen nieder. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis alle Salzsäure entfernt war, dann so schnell als möglich bei 30° an der Luft, endlich über Schwefelsäure getrocknet, bis innerhalb von 12 Stunden kein Gewichtsverlust mehr zu erkennen war, dabei hatten sie jetzt eine gelblichweisse Farbe angenommen.

0·2191 Grm. Substanz gaben 0·4978 Grm. CO_2 und 0·095 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
C.....	61·96%	62·18%
H.....	4·82 „	4·66 „

Das Phloroglucinvanilleïn ist geruchlos und verhält sich gegen Lösungsmittel, wie das Pyrogallovanilleïn. Es nimmt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in kürzerer Zeit über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° merklich an Gewicht ab, indem es Wasser verliert und dabei sich braunroth färbt. Die Analyse der derartig veränderten Substanz zeigte, dass die Veränderung wie bei der oben erwähnten isomeren Verbindung auf einer Anhydridbildung beruht.

0·224 Grm. Substanz gaben 0·5244 Grm. CO_2 und 0·0915 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{34}O_{15}$
C.....	63·79%	63·66%
H.....	4·54 „	4·51 „

Um die rothe Verbindung des Phloroglucins mit Vanillin darzustellen, kann man entweder das so eben beschriebene nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete, weissgelbe Phloroglucinvanilleïn mit concentrirter Salzsäure zusammenreiben, die dadurch intensiv roth gewordene Substanz auf einem kleinen Leinwandfilter sammeln, die überschüssige Säure

absaugen lassen und über Schwefelsäure trocknen; oder man löst Vanillin und Phloroglucin im oben angegebenen Gewichtsverhältnisse in sehr verdünntem Weingeist (etwa 20%) auf und setzt die erforderliche Menge concentrirter Salzsäure hinzu, worauf sogleich ein schön feurigrother krystallinischer Niederschlag entsteht, den man auf einem Leinwandfilter sammelt. Man giesst einige Mal kleine Menge concentrirter Salzsäure nach, lässt gut absaugen und trocknet so schnell wie möglich über Schwefelsäure.

Um nun eine zur Analyse taugliche, das heisst unveränderte, jedoch von anhängender Feuchtigkeit befreite Substanz zu erhalten, von der sich noch nicht Wasser abgespalten hat, ist es nöthig, alle 6 Stunden eine Wägung vorzunehmen, und wenn sich innerhalb dieser Zeit kein Gewichtsverlust mehr zeigt, die Verbrennung auszuführen.

0·2659 Grm. Substanz gaben 0·6055 Grm. CO_2 und 0·117 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
C.....	62·10%	62·18%
H.....	4·90 „	4·66 „

Der Körper enthielt nur Spuren von Salzsäure.

Lässt man das durch eine Spur von Salzsäure feurigroth gefärbte Phloroglucinvanilleïn noch längere Zeit über Schwefelsäure stehen, so ändert sich seine Farbe, obwohl sie noch sehr lebhaft bleibt, indem diese einen Stich ins bräunliche bekommt. Entzieht man einer Probe die auch jetzt noch vorhandenen Spuren von Chlorwasserstoff vollständig durch Wasser, so bleibt nicht mehr ein weissgelber Rückstand von unverändertem Vanilleïn, sondern dieser ist schmutzig braunroth gefärbt. Bei der Analyse der beim Trocknen über Schwefelsäure an Gewicht nicht mehr abnehmenden Substanz erhält man Zahlen, die auf die Formel $C_{40}H_{34}O_{15}$ stimmen, und es ist daher auch in diesem Falle eine Anhydridbildung eingetreten.

Es geht nun aus diesen Versuchen hervor, dass die blaue, respective rothe Farbe der eben besprochenen zwei Derivate des Triphenylmethans durch die Gegenwart einer nur geringen nicht

wägbaren Menge Salzsäure verursacht wird. Eine Färbung durch Salzsäure an anderen, sonst farblosen Abkömmlingen des Triphenylmethans ist übrigens schon öfter beobachtet worden. So stellte E. Fischer (Berl. Berichte VII, 1214) eine molekulare dunkelroth gefärbte, jedoch unbeständige Verbindung des Orcinphtaleïn mit Salzsäure dar, $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$.

Ferner berichtet v. Pechmann (Berl. Berichte XIV, 1860), dass das von ihm dargestellte Benzolresorcinphtaleïn und Benzolpyrogallolphtaleïn durch Salzsäure prächtig grün und blau gefärbt werden, welche Farbe durch Auswaschen der letzteren Säure mit Wasser wieder verschwinde.

Ich will übrigens nochmals speciell hervorheben, dass in den von mir dargestellten gefärbten zwei Vanilleïnen eine quantitative Bestimmung der Salzsäure, obwohl sie mehrfach versucht wurde, stets resultatlos blieb, da die erhaltenen Chlorsilbermengen nur ein schwaches Opalisiren der Flüssigkeiten bewirkten und auch nach wochenlangem Stehen sich kaum ein Paar Flocken davon zu Boden gesenkt hatten.

Sämmtliche im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen wurden mehrmals mit dem ganz gleichen Erfolge dargestellt und untersucht.

Schliesslich bemerke ich, dass auch beim Zusammenreiben von Resorcin mit Vanillin und Salzsäure eine prächtig blauviolette Färbung auftritt, die viel intensiver und schöner, als die entsprechende ist, welche bei der Einwirkung von Resorcin auf mit Salzsäure befeuchtetes Holz entsteht. Die Farbe verblasst aber in sehr kurzer Zeit und endlich erhält man eine farblose Masse. Auf Wassserzusatz verschwindet die Farbe augenblicklich und das Condensationsproduct fällt als weisses krystallinisches Pulver heraus.

Meine Versuche geben keinen sicheren Anhaltspunkt, welche der in diesen Verbindungen vorhandenen Hydroxyle Wasser abgeben, um durch die Vereinigung zweier Moleküle derselben Anhydride zu bilden.

Nur vermuthen lässt sich, wenn man zunächst das Phloroglucinvanilleïn berücksichtigt und sich an die leicht erfolgende

Ätherificirung des Phloroglucins erinnert, dass bei der Wasserabspaltung zwei den Resten den letzteren Verbindung angehörende Hydroxyle betheiligt sind.

Dabei bleibt es mir auffallend, dass dieser Wasserverlust nicht in einem und demselben Moleküle des neuen Condensationsproductes, wie z. B. beim Fluoresceïn, erfolgt, sondern sich unter Mitwirkung von zwei solchen Molekülen vollzieht. Letzteres Verhalten erinnert an dasjenige von Catechin und anderen Gerbstoffen, wie aus meinen früheren Arbeiten ersichtlich ist.

Über die Einwirkung von schmelzendem Atznatron auf Orcin und Gallussäure.

Von dem w. M. **L. Barth** und **J. Schreder.**

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Im Anschlusse an frühere Mittheilungen, die wir über das Verhalten verschiedener aromatischer Substanzen gegen schmelzendes Ätznatron gemacht haben, berichten wir kurz über die Producte, welche aus Orcin und Gallussäure[1] bei der genannten Reaction entstehen.

I. Orcin. Verschmilzt man Orcin mit der sechsfachen Menge Ätznatron in der Silberschale, so färbt sich die Masse nach und nach immer dunkler bis dunkelbraun und wird schaumig. Unterbricht man in diesem Stadium die Schmelze und extrahirt die Lösung derselben in verdünnter Schwefelsäure mit Äther, so erhält man nur unverändertes Orcin. Setzt man jedoch das Schmelzen durch längere Zeit fort, so tritt plötzlich sehr heftiges Schäumen ein, das eine zeitweilige Entfernung der Flamme nöthig macht um Übersteigen zu verhindern und die Schale ist erfüllt von einer dunkelschwarzbraunen feinblasigen Masse. Nach und nach wird der Schaum dichter und jetzt unterbricht man zweckmässig die Operation. Man lässt erkalten, trägt den porösen Inhalt der Schale in verdünnte Schwefelsäure ein und filtrirt noch warm von ausgeschiedenen braunen amorphen Flocken. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten einen nach kurzer Zeit grösstentheils krystallinisch erstarrenden Rückstand. Dieser wurde mit wenig kaltem Wasser angerührt, wodurch der grössere Theil in Lösung

[1] S. Sitzber. d. k. Akad. II. Abth., Bd. LXXIX, April-Heft 1879.

gieng, während ein kleinerer durch Filtriren abgetrennt werden konnte. Letzterer heisse *(A)*. Das Filtrat wurde verdünnt und mit neutralem Bleiacetat versetzt. Es fiel ein lichtgrauer ziemlich reichlicher Niederschlag, der abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Äther entzog der vom Schwefelblei getrennten gelbgefärbten Lösung eine Substanz, die nach dem Abdestilliren desselben als rothbraune syrupöse Masse zurückblieb, in der sich nach längerem Stehen auch Krystalle bildeten *(B)*. Das Filtrat vom obenerwähnten Bleiniederschlag wurde mit ammoniakalischem Bleiacetat vollständig ausgefällt, der weisse Bleiniederschlag wie der frühere behandelt.

Man erhielt nach dem Verdampfen des Äthers einen hellgelben, alsbald krystallinisch erstarrenden Rückstand *(C)*. Die mit *A* bezeichnete Krystallisation wurde in siedendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Beim Auskühlen schossen prächtige bis Centimeter lange büschelförmig vereinigte Nadeln an, die alsbald von der Mutterlauge getrennt wurden, da wir die Beobachtung gemacht hatten, dass nach längerem Stehen sich auf den Nadeln kurze Prismen eines zweiten Körpers absetzen. Die Nadeln sind getrocknet, schneeweiss und atlasglänzend. Sie enthalten kein Krystallwasser, geben keine farbige Reaction mit Eisenchlorid, sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwerlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Der Schmelzpunkt derselben ist nicht genau bestimmbar, da sie sich bei 260°, ohne zu schmelzen, dunkelbraun färben. Die Analyse ergab:

0·2125 Grm. Substanz gaben 0·5245 Grm. Kohlensäure und 0·1020 Grm. Wasser. In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$
C	67·32	67·24
H	5·33	5·17.

Darnach kann der neue Körper entweder als in einem Benzolkern methylirtes Tetraoxydiphenyl:

$$\begin{array}{l} CH_3—C_6H_2(OH)_2 \\ | \\ C_6H_3(OH)_2 \end{array}$$

oder und wie es scheint wahrscheinlicher als symmetrisches Tetraoxydiphenylmethan

$$\begin{array}{l} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_3(OH)_2 \end{array}$$

angesprochen werden.

Da die Menge der aus 100 Grm. Orcin erhaltenen reinen Substanz nur circa 0·5 Grm. betrug, so musste auf eine nähere Untersuchung, welche wohl unschwer zu einer Entscheidung geführt hätte, verzichtet werden.

Die Mutterlauge von den beschriebenen Krystallen wurde eingedampft und gab nun eine Ausscheidung kurzer dicker Prismen die nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich als Phloroglucin erwiesen. Der süsse Geschmack, die blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid, die prachtvoll roth-violette Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans und der Schmelzpunkt von 206° liessen darüber keinen Zweifel. Die Analyse lieferte die Bestätigung:

0·3573 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° getrocknet 0·080 Grm. Wasser. In Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3+2H_2O$
H_2O . . . . . 22·39	22·22.

0·2773 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·5800 Grm. Kohlensäure und 0·1195 Grm. Wasser. In Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C . . . . . 57·04	57·14
H . . . . . 4·79	4·76.

Die Menge des so erhaltenen Phloroglucins betrug circa 1·2 Procent von angewendeten Orcin.

Die rothbraune nur mit wenig Krystallen durchsetzte Masse *(B)* wurde neuerdings in Wasser gelöst und fractionirt mit Bleizucker gefüllt, die ersten dunkel gefärbten Niederschläge

getrennt und für sich zersetzt, ebenso die letzten fast ganz weissen. Aus diesen wurde in bekannter Weise ein Körper abgeschieden, der sich nach passendem Reinigen als Brenzkatechin erwies. Sämmtliche Reactionen, sowie der Schmelzpunkt, der am sublimirten Producte zu 102° gefunden wurde, lassen darüber keinen Zweifel. Eine Analyse schien überflüssig.

Aus den dunkelgefärbten, zuerst herausfallenden Niederschlägen, lässt sich auch noch eine gewisse Menge Brenzkatechin gewinnen, vorwiegend erhält man aber daraus schmierige unkrystallisirbare Producte.

Aus 100 Orcin erhielten wir 1—1·5 Brenzkatechin.

Die oben mit *(C)* bezeichnete Substanz, aus dem durch ammoniakalisches Bleiacetat erhaltenen Niederschlage stammend, ist vorzugsweise ein Gemenge von wenig Phloroglucin mit viel Resorcin. Durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser und Filtriren trennt man das erstere, das für sich leicht erkannt wird. Beim Eindampfen erhält man aus dem Filtrate Resorcin in den bekannten Formen. Nach dem Umkrystallisiren, Destilliren und Sublimiren zeigte es einen Schmelzpunkt von 110°, die bekannte Farbenreaction mit Eisenchlorid, sowie die so äusserst empfindlichen Reactionen mit Salzsäure und Ammoniak.

Die Analyse ergab:

0·3070 Grm. Substanz gaben 0·7375 Grm. Kohlensäure und 0·1515 Grm. Wasser. In Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_2$
C.....65·52	65·45
H .... 5·48	5·45.

Die Menge des in *(C)* enthaltenen Phoroglucins betrug etwa 0·2 — 0·4 Procent, des zur Reaction verwendeten Orcins. die Menge des Resorcins dagegen 15 — 16 Procent.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate stehen in Übereinstimmung mit den schon früher von uns bei anderen Gelegenheiten erhaltenen und mitgetheilten. Zunächst wird die

Methylgruppe des Orcins oxydirt und dann abgespalten, und so entsteht vornehmlich Resorcin, das dann bei weiterer Oxydation das Phloroglucin liefert. Als intermediäres Zwischenproduct entsteht ferner das erwähnte Tetraoxydiphenylmethan, während die Bildung geringer Mengen von Brenzkatechin durch einen secundären Umlagerungsprocess zu erklären sein wird, ganz so wie die Entstehung desselben in der Resorcinnatronschmelze. Ein sehr grosser Theil des Orcins wird vollständig verbrannt.

Die hier gegebenen Erklärungen für die Bildungsweise der erwähnten Körper finden eine Bestätigung in folgender Beobachtung.

Treibt man die Orcinnatronschmelze noch weiter, bis nämlich die schaumige Masse an der Oberfläche harte Häute bekommt, so erhält man die Nadeln des Tetraoxydiphenylmethans nicht mehr, äusserst wenig Resorcin, dagegen vorwiegend Phloroglucin.

II. Gallussäure. Vor etwa 3 Jahren haben wir in einer Arbeit: „Über die Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf aromatische Säuren“ erwähnt, dass Gallussäure bei dieser Reaction zum Theile unverändert bleibt, zum Theile verbrannt wird, daneben aber auch, wie zu erwarten, Pyrogallussäure und Hexaoxydiphenyl entstehen. Um letzteres in grösserer Menge zu erhalten und womöglich genauer charakterisiren zu können, wurden ziemlich beträchtliche Mengen Gallussäure unter den verschiedensten Bedingungen mit NaHO verschmolzen. Aber trotzdem die Dauer der Schmelze, die Temperatur und die Menge des Ätznatrons in mannigfacher Weise variirt wurden, konnte niemals eine zu näherer Untersuchung ausreichende Menge von Hexaoxydiphenyl gewonnen werden.

Als wir Gallussäure mit dem 10fachen Gewichte Ätznatrons gemischt, erhitzten, konnten wir folgenden Verlauf des Processes beobachten.

Die Schmelze färbte sich zunächst hellgelb und begann nach kurzer Zeit lebhaft Wasserstoff zu entwickeln. Dabei färbte sie sich dunkler. Nach längerer Zeit hörte das Schäumen fast

ganz auf und wurde erst wieder stärker als die Flamme bedeutend vergrössert wurde.

Nach und nach wurde dann die Gasentwicklung so stürmisch, dass die Flamme zeitweise entfernt werden musste.

Nach längerer Dauer dieses Stadiums wurde die Reaction unterbrochen und die Schmelze wie gewöhnlich verarbeitet. Es zeigte sich, dass die Hauptmenge der Gallussäure verbrannt war. Man erhielt etwa 3—4 Procent Pyrogallussäure (durch Bleizucker getrennt), welche eine ganz kleine, nicht rein isolirbare Menge von Hexaoxydiphenyl enthielt. Der von Bleiacetat nicht gefällte Theil lieferte etwas Phloroglucin (0·6 — 0·8 Procent) neben Spuren von, der Fällung entgangener Pyrogallussäure und einer geringen Menge öliger Substanz.

Die Bildung von Pyrogallussäure ist leicht verständlich, die von Phloroglucin kann als ein Analogon der Entstehung von etwas Brenzkatechin aus Orcin und Resorcin betrachtet werden.

Wir erwähnen endlich, dass wir auch das Brenzkatechin und Hydrochinon der Einwirkung von schmelzendem Natron unterworfen haben.

Ersteres zeigt sich sehr beständig, erst in hoher Temperatur tritt theilweise Verbrennung ein, der Rest erwies sich im Wesentlichen als unverändertes Brenzkatechin. Hydrochinon wird auch schwierig von schmelzendem NaHO angegriffen. Bei längerem Schmelzen verschwindet es aber schliesslich fast vollständig und man erhält unter anderen Producten einen farblosen, krystallinischen, sehr schwerlöslichen, beim Liegen rasch blau, endlich schwarz werdenden Körper (wahrscheinlich ein Condensationsproduct) und eine zweite, durch Bleizucker fällbare, äusserst luftempfindliche, schwierig (vielleicht überhaupt nicht) krystallisirende Substanz, deren Reindarstellung bisher noch nicht gelang. Über diese letztgenannten Verbindungen werden wir berichten, wenn es uns gelingen sollte, bessere Trennungs- und Reinigungsmethoden dafür zu finden.

Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten.

Von **J. Habermann** und **M. Hönig.**

I. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

In der Sitzung vom 20. Jänner 1881 haben wir in einer vorläufigen Mittheilung die Resultate einer grösseren Arbeit über die Einwirkung des Kupferoxydhydrates auf Zuckerarten markirt. Durch Umstände mancherlei Art wurde die Veröffentlichung der angekündigten Publication bis zum heutigen Tage verzögert, und war es insbesondere die Auflösung des im Punkte 3 der vorläufigen Mittheilung erwähnten amorphen Restes, welche die Verzögerung verursachte, ohne uns, wie wir gleich mittheilen wollen, durch ein befriedigendes Resultat zu entschädigen, so zwar, dass der erwähnte Punkt auch heute noch nicht von uns erledigt werden kann und wir uns vielmehr begnügen müssen, das unzweifelhaft Sichergestellte zu bringen.

Die Tendenz, welche wir bei der ganzen Arbeit verfolgten, war, die der Trommer'schen Zuckerprobe zu Grunde liegenden chemischen Vorgänge und die sich bildenden Producte nach Thunlichkeit festzustellen, ein Unternehmen, welches durch die Arbeit von Soxhlet,[1] sowie jene von Worm-Müller und J. Hagen,[2] wie uns scheint, keineswegs gegenstandslos geworden ist. Der Erstere hat durch eine sehr sorgfältige Arbeit mit Bestimmtheit dargethan, dass jeder der von ihm untersuchten Zuckerarten ein anderes Reductionsvermögen zukommt, dass aber in keinem Falle das Reductionsverhältniss zwischen Kupferoxyd und Zucker ein constantes, sondern vielmehr nach Concentration der

---

[1] Journ. f. p. Ch. (Neue Folge) 21, 227.

[2] Pflüger's Archiv f. Physiol. 22, 349.

Lösungen und Mengenverhältniss der aufeinander reagirenden Substanzen veränderliches ist. Gestützt auf seine Wahrnehmungen stellt Soxhlet die Bedingungen fest, unter welchen man mit Hilfe der Fehling'schen Methode der Zuckerbestimmung zu befriedigenden und unter einander vergleichbaren Resultaten gelangen kann.

In Beziehung auf Mengen- und Concentrationsverhältnisse kommen Worm-Müller und Hagen zu ähnlichen Resultaten wie Soxhlet, doch ist die Art, in welcher ihre Arbeit durchgeführt ist, von der des letzteren wesentlich verschieden und nähert sich vielmehr derjenigen, welche die Grundlage unserer eigenen Untersuchung bildet, wozu wir bemerken wollen, dass wir, wie sich leicht nachweisen lässt, zu der von uns eingeschlagenen Methode in allen Details in ganz unabhängiger Weise gelangt sind. Aus der citirten Abhandlung sei im Hinblicke auf das, was von uns gesagt werden wird, noch angeführt, dass nach Worm-Müller und J. Hagen bei der Trommer'schen Probe erstens die Oxydation des Zuckers allein durch Kupferoxyd geschieht, zweitens dass aber das Alkali die Einwirkung des Kupferoxydes befördert. Nach ihnen gibt es kaum einen directen Beweis dafür, dass die Oxydationsproducte mittelst Kupferoxyd Säuren sind, und sie fanden, dass bei der Reduction des Kupferoxydes mittelst Zucker in neutraler Lösung die Reaction der Flüssigkeit neutral blieb, gerade wie bei Gegenwart von Alkali die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction behielt. Allerdings wurde von ihnen beobachtet, dass bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf eine neutrale Zuckerlösung eine beträchtliche Menge des ersteren in Lösung ging, bei welchem überschüssiger Zucker keine weitere Reduction bewirkte. Die Erklärung, welche sie für diese Thatsache aufstellen, glauben wir vorderhand nicht weiter berücksichtigen zu sollen.

Auch bei unserer Arbeit liessen wir uns von dem Gesichtspunkte leiten, dass es nothwendig sei, um über den Chemismus der Trommer'schen Probe Klarheit zu erlangen,

1. die Einwirkung von Kupferoxydhydrat in neutraler Lösung,

2. die Einwirkung von Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung und

3. die Einwirkung von ätzendem Alkali für sich auf die Zuckerarten zu studieren.

Die Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden auf Zuckerarten haben Peligot, Heller u. A. m. vor längerer Zeit und in neuerer Zeit Hoppe-Seyler,[1] Scheibler[2] und Kiliani[3] untersucht. Peligot constatirte die Bildung von Glucinsäure und nach neueren Untersuchungen neben dieser die des Saccharins bei der Einwirkung von Kalk auf Dextrose, Lävulose und Invertzucker, welche Angaben Scheibler bestätigt. Hoppe-Seyler constatirte zuerst die Entstehung von Milchsäure bei der Behandlung von Traubenzucker mit Alkalilaugen und Kiliani stützt auf diese Reaction eine Darstellung von Milchsäure aus Trauben- und Invertzucker. Letzterer wies auch die Bildung von Milchsäure neben Saccharin bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker nach.

Mit Rücksicht auf die vorstehend verzeichneten Arbeiten haben wir daher nur die unter Punkt 1 und 2 angegebene Reactionen des Eingehenden studirt, und werden sich unsere heutigen Mittheilungen auch diesbezüglich nur auf Dextrose, Lävulose, Saccharose, und Invertzucker erstrecken.

Das von uns bei den Versuchen verwendete Kupferoxydhydrat wurde in allen Fällen nach dem von Böttger[4] angegebenen Verfahren dargestellt, und zeichnet sich dieses Präparat im ganz reinen Zustande gegenüber dem gewöhnlichen Kupferoxydhydrat durch ausserordentliche Haltbarkeit aus; es konnte wochen-, ja monatelang mit Wasser aufgeschlämmt in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Die Methode, welche wir bei der Einwirkung des Kupferoxydhydrates auf Zucker eingehalten haben, wurde im Verlaufe der Untersuchung vielfach abgeändert, und es scheint uns nicht ohne Interesse, wenn wir einige dieser Abänderungen hier, wenn auch nur flüchtig, anführen.

---

[1] Berl. Ber. 1871 4, 346.
[2] „ „ 1880 13, 2212.
[3] „ „ 1882 15, 136, 699, 701.
[4] Gmelin Kraut, Handb. d. Chem. 6. Aufl., 3. Bd., 599.

Bei den ersten Versuchen, bei welchen Rohrzucker das Versuchsmaterial bildete, wurden Champagnerflaschen mit je 300 Ctm. einer etwa 25procent. Saccharoselösung und aufgeschlämmten Kupferoxydhydrat beschickt, die Flasche mit dem von Hlasiwetz und Habermann[1] beschriebenen Verschluss versehen und durch mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Kupferoxydhydrat zeigte sich wenig verändert, und es wurde deshalb das Erhitzen in einem Kochsalzbade von 105—106° Siedepunkt durch etwa 15 Stunden fortgesetzt; die Reduction zu Kupferoxydul war sodann eine vollständige. Der Flaschenverschluss wurde nach dem Erkalten gelüftet, wobei das Entweichen von Gas zunächst nicht beobachtet werden konnte und neuerlich Kupferoxydhydrat eingetragen, hierauf im Kochsalzbade wieder erhitzt und nach erfolgter Reduction in dieser Art so lange fortgefahren, bis die Menge des zugesetzten Kupferoxydhydrates etwa fünf Moleküle auf je ein Molekül Zucker betrug. Bei den später erfolgten Zusätzen an Kupferoxydhydrat zeigte sich nach beendigter Reduction beim Lüften der Flasche ein merklicher Gasdruck, und wurde das entweichende Gas als Kohlensäure erkannt.

Der Flascheninhalt wurde schliesslich filtrirt und war das Filtrat in der Regel grün gefärbt. Es wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das in mässiger Menge abgeschiedene Kupfersulfid durch Filtration entfernt und die Lösung in einem Glaskolben unter Erneuerung des verdampfenden Wassers destillirt. Das Destillat zeigte schwach sauere Reaction. Es wurde mit kohlensaurem Blei bei Kochhitze abgesättigt, die vom überschüssigen Bleicarbonat durch Filtration getrennte, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es bildeten sich nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte, lebhaft glänzende Krystalle, welche durch Umkrystallisiren ganz farblos erhalten werden konnten, und die sich bei der Analyse als ameisensaures Blei erwiesen.

In dem braungelb gefärbten Destillationsrückstand konnte weder durch Bleizucker, noch auch durch Bleiessig ein irgendwie erheblicher Niederschlag erhalten werden, obgleich die Flüssigkeit zwar schwach, aber deutlich sauer reagirte. Sie wurde mit

[1] Annal. d. Ch. u. Ph. 159, 304.

kohlensaurem Baryt abgesättigt, der überschüssige kohlensaure Baryt durch Filtration entfernt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit Alkohol vorsichtig versetzt. Hiebei bildete sich ein wenig reichlicher, flockiger, isabellgelb gefärbter, barythaltiger Niederschlag, dessen Reinigung in der verschiedensten Weise versucht wurde, ohne dass ein befriedigendes Resultat erhalten werden konnte. Es gelang nicht, weder durch oft wiederholtes Auflösen in wenig Wasser, Behandeln mit Blutkohle und Fällen mit Alkohol, noch durch Abscheiden der Säure mittelst des Bleisalzes und Schwefelwasserstoff und neuerliches Absättigen mit kohlensaurem Baryt oder Calciumcarbonat ein krystallisirtes oder überhaupt nur ein Product zu erhalten, welches bei der Analyse brauchbare Zahlen geliefert hätte.

Da alle Bemühungen, die fragliche Säure, welche wohl nur ein Gemenge repräsentirte, nach dem angegebenen Verfahren in reichlicheren Quantitäten zu erhalten, vergeblich waren und auch stets nur geringe Mengen von Ameisensäure erhalten werden konnten, während sich Kohlensäure beim fortgesetzten Oxydiren in grösseren Mengen bildete und ferner mit Rücksicht auf die Umständlichkeit und Schwerfälligkeit des ganzen Verfahrens wurde die Untersuchungsmethode zunächst dahin abgeändert, dass Zuckerlösung mit Kupferoxydhydrat in einem Kolben, an einem Rückflusskühler, welcher mit einem Quecksilberventil versehen war, so dass der Druck im Innern des Kolbens und damit die Siedetemperatur der Flüssigkeit sich etwas erhöhte, zum Sieden gebracht wurde. Wir liessen uns nämlich noch immer von der Ansicht leiten, dass die Reduction von Kupferoxydhydrat in neutraler Lösung durch Zucker bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur wesentlich rascher erfolgen müsse, überzeugten uns indessen bald, dass diese Ansicht nicht begründet war, liessen sodann das Quecksilberventil weg und operirten bei allen folgenden Untersuchungen, gleichviel, ob dabei Rohr-, Invert-, Trauben- oder Fruchtzucker zur Anwendung kamen, in der Art, dass die wässerige Lösung der Zuckerart, in einem Kolben am Rückflusskühler nach Zusatz von Kupferoxydhydrat im gelinden Sieden erhalten wurde, und dass nach jedesmaliger Reduction des Kupferoxydhydrates neuerliche Mengen hinzugefügt und damit so lange fortgefahren wurde, bis die Reduction sich wesentlich verlangsamte,

was bei den verschiedenen Zuckerarten in sehr verschiedenen Zeiträumen erfolgte.

In vielen Fällen wurde das sich in grossen Quantitäten ansammelnde Kupferoxydul wohl auch durch Filtration abgeschieden und das Filtrate sodann weiter oxydirt. Es gewährt dies den Vortheil, dass das Stossen, welches mit den zunehmenden Kupferoxydulmengen immer heftiger wurde, vermieden werden konnte. In keinem Falle indessen wurde die Oxydation bis zum totalen Aufhören der Bildung von Kupferoxydul geführt. War das Kochen mit Kupferoxydhydrat beendigt, so wurde die siedend heisse Flüssigkeit filtrirt, das mehr oder minder stark grün gefärbte Filtrat mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausscheidung des Kupfers behandelt und wie früher zunächst unter steter Erneuerung der abdampfenden Wassermengen so lange destillirt, als die übergehenden Dämpfe sauer reagirten, der Destillationsrückstand nach dem Erkalten mit reichlichen Mengen Äther 8—10mal geschüttelt, vom Ätherauszug der Äther abdestillirt, die mit Äther geschüttelte wässerige Flüssigkeit durch Erwärmen vom Äther befreit und in der Regel mit kohlensaurem Kalk abgesättigt, auf dem Wasserbade concentrirt und mit Alkohol gefällt. In dem beim Absättigen mit kohlensaurem Kalk durch Filtration getrennten Kalkschlamme wurden geringe Mengen von Oxalsäure nachgewiesen.

In der vom Niederschlage getrennten alkoholischen Flüssigkeit wurde der Weingeist abdestillirt, der wässerige Rückstand auf dem Wasserbade concentrirt und in der Regel noch ein zweites Mal mit Alkohol gefällt, wobei indessen die Mengen des erzielten Niederschlages meistens sehr geringfügige waren. Nach der zweiten Fällung enthielt die durch Alkohol nicht fällbare Substanz stets nur geringe Mengen von Kalk.

Noch muss erwähnt werden, dass das obere Ende des Rückflusskühlers während der ganzen Dauer des Kochens mit Kupferoxydhydrat mit einem oder auch mit zwei untereinander verbundenen Peligot'schen Apparaten, welche mit klarem Barytwasser beschickt waren, versehen wurde, und dass dadurch stets die continuirliche Entwicklung von reichen Mengen an Kohlensäure beobachtet werden konnte. Durch diese Aufeinanderfolge von Operationen wurde bei allen der genannten Zuckerarten erhalten:

A. Kohlensäure, *B.* ein saures Destillat, *C.* ein sauer reagirender Ätherauszug, *D.* ein durch Alkohol fällbares Kalksalz, *E.* ein durch Alkohol nicht fällbarer, kalkfreier Rest.

Die weitere Untersuchung dieser einzelnen Antheile war die folgende:

B. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze neutralisirt, vom überschüssigen Bariumcarbonat durch Filtration getrennt, auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines Krystallhäutchens concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es entstanden nach kurzer Zeit durchsichtige, lebhaft glänzende, säulenförmige Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und analysirt wurden. Das Resultat der Analyse war bei allen Zuckerarten dasselbe, d. h. es wurden die Krystalle stets als ameisensaurer Baryt erkannt.

1. Aus Rohrzucker.

0·3500 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3571 Grm. schwefelsauren Baryt.

2. Aus Invertzucker.

0·3130 Grm. bei 100° getrockn. Substanz lieferten 0·3213 Grm. schwefelsauren Baryt.

3. Aus Traubenzucker.

0·3005 Grm. Salz gaben 0·3075 Grm. schwefelsauren Baryt.

4. Aus Fruchtzucker.

0·4210 Grm. Salz gaben 0·4282 Grm. schwefelsauren Baryt.

Daraus berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	$\underbrace{Ba(COOH)_2}$
Barium.....	60·01%	60·35%	60·17%	59·8%	60·35%

Ausser Ameisensäure konnte in dem wässerigen Destillat keine andere Säure gefunden werden, obwohl der beim Absättigen mit kohlensaurem Baryt erhaltene Schlamm stets auf Oxalsäure etc. untersucht wurde. Es ist dieser Umstand insbesondere im Hinblick auf die Natur des Ätherauszuges *C*, welcher wie wir zeigen werden, fast ausschliesslich aus Glycolsäure besteht, bemerkenswerth, und es erhält damit die Angabe von

Fittig,[1] dass die Glycolsäure mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig ist, ihre volle Bestätigung.

C. Der Ätherauszug reagirte stark sauer und erstarrte bei längerem Stehen blättrig krystallinisch. Er zeigte sich im Wasser, Alkohol und Äther löslich und wurde zur weiteren Reinigung mit Wasser verdünnt, die wässerige Lösung von einer Spur eines braunen Öles durch Filtration getrennt, mit kohlensaurem Kalk bei Siedhitze neutralisirt, der Überschuss von kohlensaurem Kalk abgeschieden und das Filtrat concentrirt. Aus der concentrirten Flüssigkeit schieden sich meist schon nach kurzer Zeit sternförmig gruppirte, ungefärbte Krystallnadeln aus, welche sich bei längerem Stehen reichlich vermehrten, durch Abnutschen von der Mutterlauge getrennt und durch Behandeln mit Wasser, Thierkohle und neuerlicher Krystallisation gereinigt wurden. Die Krystallaggregate gaben bei der Analyse die dem glycolsaurem Kalke entsprechenden Zahlen.

1. Aus Rohrzucker.

1·6077 lufttrockn. Substanz gaben beim Trocknen 0·4507 Grm. Wasser.

0·3369 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0981 Grm. Kalk.

2. Aus Invertzucker,

1·0·565 Grm. lufttrockener Substanz lieferten beim Trocknen 0·2972 Grm. Wasser.

0·1313 Grm. bei 100° getro ckneter Substanz gaben 0·0390 Grm. Calciumoxyd.

Aus 0·2570 Grm. bei 100° getrockneter Substanz resultirten bei der Verbrennung 0·2359 Grm. Kohlensäure und 0·0760 Grm. Wasser.

3. Aus Traubenzucker.

0·2335 Grm. bei 100° getrockn. Substanz gaben 0·0683 Grm. Calciumoxyd.

4. Aus Fruchtzucker.

0·3005 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·0870 Grm. Calciumoxyd.

Hieraus berechnen sich:

---

[1] Beilstein. Handb. d. org. Ch. 414.

	1	2	3	4	$Ca(C_2H_3O_3)_2+4H_2O$
C.....	—	25·04%	—	—	25·26%
H.....	—	3·32 „	—	—	3·15 „
Ca....	20·8%	21·21 „	20·89%	20·68%	21·05 „
H_2O...	28·1 „	28·13 „	—	—	29·50 „

Nach den von uns mit aller Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen enthält auch der Ätherauszug keine andere Säure als Glycolsäure.

D. Das mit Alkohol gefällte amorphe Kalksalz wurde zunächst durch oft wiederholtes Auflösen in wenig Wasser, Kochen mit Thierkohle und fractionirtes Fällen der concentrirten Flüssigkeit mit Alkohol gereinigt. Hiebei wurde meistens in den ersten Antheilen ein Rest von glycolsaurem Kalk erhalten, während die zweiten und dritten Fractionen sich stets frei von Glycolsäure erwiesen und niemals zur Krystallisation gebracht werden konnten. Der Kalkgehalt dieser schwach gelb gefärbten, amorphen Massen war stets ein erheblicher, doch wechselnder, so dass diese Substanzen mit Bestimmtheit als variable Gemenge verschiedener chemischer Individuen angesehen werden konnten. Um die einzelnen Bestandtheile derselben zu isoliren, wurden die mannigfaltigsten Versuche gemacht, und gerade die hierauf gerichteten, sehr zeitraubenden Bemühungen sind eine Hauptursache der Verzögerung dieser Publication. Leider waren alle unsere Anstrengungen bisher vergeblich, was nicht sonderlich überraschen wird, wenn wir mittheilen, dass die Mengen der in Rede stehenden Körper stets nur sehr geringfügige waren. Bei einem der hier erwähnten Versuche wurde in folgender Weise operirt: Die nach der Abscheidung der letzten Reste von glycolsaurem Kalk erhaltenen Laugen wurden nach dem Abdestilliren des Alkohols und hinlänglicher Concentration mit Bleiessig, so lange als ein Niederschlag entstand, versetzt, filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, gepresst, im Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei getrennte, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des vorhandenen Schwefelwasserstoffs aufgekocht, mit kohlensaurem Kalk abgesättigt, filtrirt, concentrirt, die heisse Lösung des Kalksalzes mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, der dabei sich abscheidende, braune Syrup

entfernt, die Lösung hierauf auf dem Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Dieselbe trocknete gummiartig ein und konnte trotz wiederholten Auflösens, Hineinwerfens einzelner Kryställchen von glycolsaurem Kalk etc. nicht in anderer Form erhalten werden.

Im trockenen Zustande zerrieben, bildet diese Substanz ein fast rein weisses Pulver. Der Calciumgehalt der so gereinigten Producte schwankte von 13·5% bis ungefähr 16% und war in mehreren Fällen von 14·5% wenig verschieden.

Das vom Bleiessigniederschlage getrennte Filtrat wurde mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung versetzt, wobei ein nicht sehr reichlicher, flockiger Niederschlag sich bildete, der nach dem Auswaschen, Pressen, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Absättigen mit kohlensaurem Kalk etc. Substanzen lieferte, die sich in nichts von den mittelst des Bleiessigniederschlages erhaltenen unterschieden. Die Kalkverbindungen zeigten denselben wechselnden Gehalt an Calcium u. s. w., so dass sie unfraglich nur einen letzten Rest des durch Bleiessig Fällbaren repräsentiren, weshalb sie in dem Folgenden nicht mehr besonders erwähnt werden sollen.

Die von diesen amorphen Kalkverbindungen erhaltenen analytischen Daten sind dadurch bemerkenswerth, dass der Calciumgehalt sich innerhalb von Grenzen bewegt, welche durch den Calciumgehalt des Kalksalzes der Erythroglucinsäure einerseits und der Glycerinsäure andererseits markirt sind, wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

	Erythroglucinsaurer Kalk.	Glycerinsaurer Kalk.
Calcium....	12·9%	16·0%

Man wird diesem Umstande im Hinblick auf die beobachtete Bildung von Glycolsäure, Milchsäure und Gluconsäure aus den Kohlehydraten bei verschiedenen Oxydationsprocessen einerseits, sowie bei dem nachgewiesenen Zusammenhange der zwischen Glycerin und gewissen Kohlehydraten, aus welchen sich leicht Dextrose bildet, besteht, andererseits durchaus nicht alle Bedeutung absprechen dürfen, indem es wohl zulässig erscheint, anzunehmen, dass bei der gemässigten Oxydation der Zuckerarten sich

nach und nach von der Gluconsäure ausgehend, kohlenstoffärmere, einbasische und mehratomige Säuren in ähnlicher Weise bilden, wie sich durch Oxydation bei kohlenstoffreicheren Fettsäuren mit Braunstein und Schwefelsäure allmälig immer kohlenstoffärmere Fettsäuren bilden, oder wie bei der Oxydation der Zuckerarten mit Salpetersäure der Reihe nach die Bildung von Zuckersäure, resp. Schleimsäure, von Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure mit Sicherheit beobachtet wurde. Es ist demnach die Möglichkeit durchaus vorhanden, dass man es in der fraglichen amorphen Substanz mit variablen Gemischen der Kalksalze von Erythroglucin- und Glycerinsäure etc. zu thun hat, eine Annahme, die auch darum zulässig erscheint, da die bekannten, wenig untersuchten Salze der ersteren [1] und darunter auch das Barytsalz — als amorphe, nicht krystallinische Substanzen beschrieben werden, während auch das Kalksalz der Glycerinsäure [2] allem Anscheine nach nur schwierig und nur im Zustande völliger Reinheit krystallisirt erhalten werden kann.

E. Die Menge des nach dem Absättigen mit kohlensaurem Kalke durch Alkohol nicht fällbaren Theiles war je nach dem Grade, bis zu welchem die Oxydation mit Kupferoxydhydrat getrieben wurde, bei allen Zuckerarten sehr verschieden. Sie betrug in einigen Fällen kaum mehr als einige Percente, während sie in anderen Fällen sehr erheblich war. Ihre qualitative Untersuchung ergab in keinem Falle etwas Anderes, als das Vorhandensein von den unter *D* beschriebenen Substanzen und noch unangegriffenem Zucker; der letztere bildete stets den Hauptbestandtheil. War die Menge des amorphen Rückstandes reichlich, so wurde derselbe neuerlich mit Kupferoxydhydrat oxydirt und dann stets die im Vorstehenden beschriebenen Producte wieder erhalten.

In weiterer Verfolgung des von uns aufgestellten Programmes wurden die mehrfach erwähnten Zuckerarten mit Kupferoxydhydrat bei Gegenwart von Ätzbaryt behandelt. Der Ätzbaryt

---

[1] Annal d. Ch. u. Ph. 134, 260, Zeitschrift f. Chem. 1866, 12.

[2] „ „ „ „ 106, 95.

wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus käuflichem dargestellt und in Form von heiss gesättigtem Barytwasser zur Anwendung gebracht. Er wurde in solcher Menge angewendet, dass die Flüssigkeit bis zum Schlusse der Oxydation alkalische Reaction zeigte, und kam die erforderliche Menge bei einigen Versuchen auf einmal, bei anderen partienweise zur Anwendung. In allem Übrigen blieb die Ausführung des Experimentes unverändert; ebenso erfolgte auch die Scheidung der einzelnen Zersetzungsproducte genau nach der oben beschriebenen Methode, und es wurden dann auch schliesslich keine anderen, als die oben aufgezählten Stoffe, also neben Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Glycolsäure und ein amorphes Kalksalz von den früher angegebenen Eigenschaften und der gleichen Zusammensetzung, sowie ein Rest von unverändertem Zucker erhalten.

Von den auf diese Angaben bezüglichen analytischen Daten sollen nur einige derjenigen, welche sich auf die amorphen, durch Alkohol fällbaren Kalkverbindungen beziehen, hier angeführt werden.

Aus Invertzucker.

1. 0·2515 Grm. bei 100° getrockn. Subst. gaben 0·0543 Grm. CaO
2. 0·3102 „ „ „ „ „ „ 0·0647 „ „
3. 0·2465 „ „ „ „ „ „ 0·0488 „ „

Aus Traubenzucker.

4. 0·3288 Grm. b. 100° getrockn. Subst. gaben 0·0653 Grm. CaO.

Aus Fruchtzucker.

5. 0·2967 Grm. b. 100° getrockn. Subst. gaben 0·0557 Grm. CaO.

Daraus berechnen sich:

	1	2	3	4	5
Ca.....	15·42%	14·9%	14·16%	14·19	13·41%.

Sind demnach die Producte der Zersetzung der Zuckerarten durch Kupferoxydhydrat bei Gegenwart von Ätzbaryt vollständig identisch mit denjenigen, welche wir ohne Zuhilfenahme von Ätzbaryt erhalten haben, so müssen wir doch anführen, dass erstens die Mengen der Zersetzungsproducte, welche im ersteren Falle erhalten wurden, grösser waren als im letzteren, und das Bariumoxydhydrat im Wesentlichen conservirend, namentlich, wie uns scheint, auf die Glycolsäure wirkte und zweitens die Reduction des

Kupferoxydhydrates in allen Fällen wesentlich rascher erfolgte. Die gleichen Beobachtungen konnten wir machen, als wir in einigen Fällen bei Traubenzucker den Ätzbaryt durch Ätzkali ersetzten. Hiebei glauben wir auch Gluconsäure wirklich beobachtet zu haben; doch war die Menge des erhaltenen Präparates zu gering, um dies mit völliger Sicherheit constatiren zu können, und es gelang uns nicht, in allen Fällen das gut krystallisirende Ammonsalz jener Verbindung wieder zu erhalten. Die Analyse des in einigen Fällen aus dem amorphen Calciumsalze gewonnenen krystallisirten Ammonsalzes ergab:

1. 0·3584 Grm. bei 100° C. getrockn. Substanz entwickelten 16·2 CC. N, bei 746 Mm. Barometerstand und der Temperatur von 23° C.
2. 0·2704 Grm. trockener Substanz lieferten 0·3440 Grm. Kohlensäure und 0·1813 Grm. Wasser.

Hieraus berechnen sich:

	Gefunden	$C_6H_{11}O_7NH_4$
C.....	33·72%	33·80%
H.....	7·44 „	7·04 „
N.....	6·75 „	6·62 „

Nach der Auffassung, dass sich bei der Oxydation der Zuckerarten mit Kupferoxydhydrat Gluconsäure und dann weiters andere kohlenstoffärmere, einbasische, mehratomige Säuren bilden, stellt sich der ganze Oxydationsprocess als ein ziemlich complicirter Vorgang dar, indem wenigstens in den späteren Stadien der Oxydation nebst dem noch unveränderten Zucker, auch die bereits vorhandenen Oxydationsproducte unzweifelhaft fortdauernde Veränderung erleiden. Dadurch erklärt es sich, dass die einzelnen beobachteten Derivate, die Kohlensäure ausgenommen, stets nur in geringer Menge auftraten, und dass die Glycolsäure immer in relativ reichster Menge gefunden wurde, indem uns z. B. die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenhydrate gemachten Wahrnehmungen zeigen, dass Säuren derselben Kategorie gegen Oxydationsmittel in dem Masse widerstandsfähiger werden, als ihr Kohlenstoffgehalt abnimmt. Gleichwohl mussten wir von vornherein annehmen, dass auch die Glycolsäure kein durch Kupferoxydhydrat unveränderliches Product

bildet und ein directer Versuch hat die diesbezügliche Vermuthung vollinhaltlich bestätigt. Reiner lufttrockener, glycolsaurer Kalk wurde in wässeriger Lösung mittelst Kupfersulfat in glycolsaures Kupfer und Calciumsulfat umgesetzt, Kupferoxydhydrat hinzugefügt, das Kölbchen mit einem Rückflusskühler und dieser am oberen Ende mit einem System von 2 Peligot'schen Apparaten dicht verbunden, von denen der unmittelbar am Kühler befindliche mit klarem Barytwasser, der andere mit 30% Kalilauge beschickt war und der Inhalt des Kölbchens im mässigen Sieden erhalten. Das Kupferoxydhydrat änderte seine Farbe nur sehr allmälig, während das Barytwasser des Absorptionsapparates sich deutlich und continuirlich trübte, so dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Glycolsäure selbst in neutraler Lösung durch Kupferoxydhydrat allmälig zu Kohlensäure oxydirt wird. Unfraglich wird sich diese Reaction in alkalischer Lösung rascher vollziehen. Durch diese Thatsachen erklärt es sich, dass die Entwicklung der Kohlensäure in einem gewissen Theile des Processes sehr verlangsamt wird, ohne indessen jemals ganz aufzuhören, und es stehen die von uns gemachten Beobachtungen mit jenen von Soxhlet, welche er in Verfolgung wesentlich anderer Zwecke und mit verschiedenen Mitteln gemacht hat, sehr gut im Einklange.

Durch die bisher von uns mitgetheilten Beobachtungen kann es den Anschein gewinnen, dass alle vier der obgenannten Zuckerarten sich gegen Kupferoxydhydrat sowohl in neutraler, als auch in alkalischer Lösung vollständig gleich verhalten, was indessen durchaus nicht der Fall ist. Sind auch die Producte der Oxydation dieselben, und konnten wir auch nicht quantitative Verschiedenheiten mit Bestimmtheit nachweisen, so verhalten sich doch die Zuckerarten in Beziehung auf die für die Oxydation erforderliche Zeit auffallend verschieden, und es sei uns darum gestattet, unsere diesbezüglichen Wahrnehmungen mitzutheilen, wobei wir auch über den Ursprung der von uns verwendeten Zuckerarten die wünschenswerthen Aufklärungen geben wollen.

A. Rohrzucker. Verwendet wurde käuflicher weisser Candiszucker. Eine merkbare Reduction von Kupferoxydhydrat trat erst nach mehrstündigem Kochen unter gleichzeitig beginnender Ent-

wicklung von Kohlensäure ein. Die Reduction, anfangs ziemlich träge verlaufend, vollzog sich beim Zusatz einer zweiten und dritten Portion von Kupferoxydhydrat viel rascher. Die Kohlensäureentwicklung wurde lebhafter, um im weiteren Verlaufe sich wieder wesentlich zu verlangsamen. Ohne Frage wurde in dem ersten Theile des Processes der Rohrzucker zunächst invertirt und auch die späteren Stadien des Processes werden durch die folgenden Mittheilungen leicht verständlich werden. Die Concentration der Zuckerlösung scheint auf den ganzen Vorgang keinen besonderen Einfluss zu üben.

B. Invertzucker. Weisser Candiszucker wurde in Wasser gelöst und durch Kochen mit etwa 2% Schwefelsäure invertirt, in einigen Fällen die Schwefelsäure entfernt und sodann Kupferoxydhydrat hinzugefügt, während in anderen Fällen der Zusatz des letzteren ohne vorherige Ausfällung der Schwefelsäure erfolgte. Die Reduction des Kupferoxydhydrates begann schon kurze Zeit nach eintretendem Sieden der Flüssigkeit, im Übrigen verlief der Oxydationsprocess wie früher beschrieben. In alkalischer Lösung fing die Reduction mit dem Sieden der Flüssigkeit an und vollzog sich rascher als in neutraler.

C. Traubenzucker. Der in Verwendung gezogene Traubenzucker war ein nach dem Verfahren von Schwarz-Neubauer gewonnenes reines Präparat. In neutraler Lösung stellte sich die Reduction ziemlich langsam ein, und ebenso gestaltete sich auch ihr Verlauf. Mit beginnender Reduction trat auch hier sogleich Entwicklung von Kohlensäure auf. In der mit Ätzbaryt und Kaliumhydroxyd versetzten Lösung hingegen begann die Reduction sofort beim Eintragen des Kupferoxydhydrates in die warme Lösung und verlief wesentlich rascher.

D. Fruchtzucker. Derselbe war nach der bekannten Methode aus Inulin bereitet worden; die Reduction des in neutraler Lösung eingetragenen Kupferoxydhydrates trat im Gegensatz zur Dextrose so schnell ein, dass eine weitere Steigerung kaum mehr in der alkalischen Lösung wahrgenommen werden konnte. Ja in alkalischer Lösung erfolgte dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch, und dementsprechend verlief auch der ganze Process.

Lassen sich die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate, wie bereits bemerkt wurde, sehr gut mit den von Soxhlet gemachten Erfahrungen in Einklang bringen, so weichen sie andererseits in ziemlich erheblicher Weise von den Ergebnissen zweier Untersuchungen ab, welche den gleichen Gegenstand behandeln. Es sind dies die Arbeiten von Reichhardt [1] und Claus. [2] Der Erstere fand als Zersetzungsproducte bei der Oxydation von Traubenzucker mit essigsaurem Kupfer in alkalischer Lösung Gummisäure und Gummi als alleinige Oxydationsproducte. Wir konnten die Bildung keines dieser Producte beobachten, und es steht auch die Bildung von Gummi aus Zucker durch einen Oxydationsprocess allen Erfahrungen entgegen, die wir über Oxydationsvorgänge bei den Zuckerarten besitzen. Vielleicht ist es erlaubt anzunehmen, dass das Gummi in dem zur Anwendung gebrachten Traubenzucker schon vorhanden war, da wir wissen, wie ausserordentlich schwierig die Darstellung von reinem Traubenzucker bis vor Kurzem sich gestaltete, und dass sie auch heute noch aus käuflichem Stärkezucker nur auf sehr umständliche Weise gelingt, ein Umstand, der hervorgehoben werden muss, weil Reichhardt auf der letzten Zeile seiner Abhandlung sagt: „Der Traubenzucker war durch Alkohol gereinigter Stärkezucker". Freilich kann diese Vermuthung nicht auch ohneweiters bezüglich des von Reichhardt gleichzeitig verwendeten Harnzuckers ausgesprochen werden. Über das andere von diesem Forscher aufgefundene Product, die Gummisäure, spricht sich Claus in der früher erwähnten Abhandlung dahin aus, dass er die für das Barium- und Calciumsalz von Reichhardt angegebenen analytischen Daten nicht bestätigt fand; die Differenz erklärt er dadurch, dass er annimmt, dass die Präparate nicht vollständig getrocknet und vielleicht auch durch geringe Mengen von Gummiverbindungen verunreinigt zur Analyse gelangten. Auf Grund der von ihm ermittelten Zahlenwerthe der Barium und Calciumverbindungen ist Claus geneigt, die fragliche Säure als Tartronsäure anzusprechen. Wir konnten auch diese Säure nicht finden, und die Eigenschaften, welche Claus von seiner Säure angibt, lassen es durchaus nicht als gewiss

[1] Annal. Chem. und Ph. 127, 297.
[2] „ „ „ „ 147, 114.

erscheinen, dass ihm wirklich Oxymalonsäure vorlag. Er sagt von seiner Säure zum Beispiel, dass sie in Äther ziemlich schwer löslich sei, während sie Beilstein in seinem Handbuch der organischen Chemie als leicht löslich in Äther bezeichnet. Ist nun aber diese Säure in Äther überhaupt löslich, so hätte sie unserer Beobachtung nach dem von uns eingeschlagenen Gange der Untersuchung kaum entgehen können.

Wir unterlassen es, auf Grund der bisherigen Resultate uns in weitergehende theoretische Speculationen einzulassen und finden dazu vielleicht dann Gelegenheit, wenn wir noch weitere experimentelle Daten in Bezug auf die genannten und andere von uns bereits in Untersuchung gezogene Zuckerarten gesammelt haben werden.

Brünn, Laboratorium der allgem. Chemie.

Über die Einwirkung von Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Vorläufige Mittheilung.

Von **Max Hönig** und **Franz Berger.**

(Aus dem Laboratorium des Professor Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Bei der grossen Ähnlichkeit, welche das Naphtalin mit dem Benzol in vielen Beziehungen besitzt, war es sehr naheliegend, dass Chloroform in Gegenwart von Chloraluminium auf den ersteren Kohlenwasserstoff ganz analog einwirken werde, wie auf den letzteren. Es war daher zu verwundern, dass die Friedel-Crafts'sche Reaction bis vor circa einem Jahre noch nicht auf das Naphtalin angewendet worden war. Um jene Zeit theilte H. Schwarz [1] mit, dass er jene Versuche angestellt, dass es ihm aber nicht gelungen sei, irgend welche analysenreine Substanzen aus dem Reactionsproducte auszuscheiden. Trotz dieser entmuthigenden Publication glaubten wir dennoch, jene Versuche aufnehmen zu müssen und erlauben uns, nachfolgend unsere bis jetzt erhaltenen Daten darüber mitzutheilen, da wir durch den Eintritt der Ferien für einige Zeit an der Fortsetzung gehindert sind.

Wir stellten die Versuche in der Weise an, dass wir immer 50 Grm. Naphtalin mit beiläufig 20 Ctm. wasserfreiem Chloroform in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen des Naphtalins erhitzten und dann in kleinen Portionen Aluminiumchlorid eintrugen, nachdem uns ein Vorversuch gezeigt hatte, dass die Einwirkung zwar schon in der Kälte, aber äusserst langsam vor sich gehe. Beim Eintragen des Aluminiumchlorides konnten wir ebenso, wie H. Schwarz, die

[1] H. Schwarz: Ber. d. chem. Gesell. XIV, 1532.

Farbenveränderung von grünblau durch violett nach schwarz beobachten. Die Masse wird beim weiteren Eintragen des Chloraluminiums immer zähflüssiger, wobei auch die Entwicklung von Salzsäure erlahmt, welche am Anfange eine äusserst stürmische ist. Nach etwa 1—1½ Stunden ist die Reaction für oben angegebene Mengenverhältnisse beendet. Das Rohproduct wird nun mit siedendem Wasser unter lebhaftem Umschütteln versetzt, um das überschüssige Chloraluminium zu zersetzen; dann lässt man erkalten, giesst das darüberstehende Wasser ab und trocknet den Rückstand — einen Körper, der alle äusseren Merkmale eines Peches besitzt.

Vielfache Versuche, durch Lösungsmittel dem Reactionsproducte einen wohlcharakterisirten Körper zu entziehen, scheiterten. Schliesslich hat sich das folgende Verfahren als das Günstigste erwiesen. Das Rohproduct wird mit Benzol übergossen, in welchem es sich äusserst leicht schon in der Kälte löst. Man filtrirt hierauf, um von den mechanisch eingeschlossenen Aluminium-Verbindungen zu trennen und destillirt dann den grössten Theil des Benzols ab. Es bleibt ein schweres dunkelbraunes Öl zurück, das nun der Destillation aus kleinen Retorten von schwerschmelzbarem Glase unterworfen wird. Hiebei verfährt man so, dass man die Temperatur unter gewöhnlichem Drucke bis 230° steigen lässt, wodurch das unangegriffene Naphtalin, welches stets vorhanden ist, entfernt wird. Nun wird im luftverdünnten Raume weiter destillirt, was wesentlich die Ausbeute an Rohdestillat steigert. Das Thermometer steigt rapid und erst weit über 360° scheint die Destillation zu beginnen, welche sich durch Entwicklung grüngelber Dämpfe anzeigt. Das Destillat besitzt im Anfange eine canariengelbe Färbung und erstarrt sofort, es wird aber beim Steigern der Temperatur bis zur Rothglut immer dunkler und zuletzt geht ein zähes rothbraunes Öl über. In den Retorten, die meist vollständig deformirt sind, bleibt eine poröse Kohle zurück. Nach mehrmaligen Wegungen stellten sich die Mengenverhältnisse der einzelnen bei der Destillation erzielten Fractionen folgendermassen:

Naphtalin 20—25%, Rohdestillat 35—45%, Kohle 35—40%

vom Gewichte des angewendeten Naphtalins.

Das Destillat, welches eine stark nach Naphtalin riechende Masse von schmutzig dunkelgrüner Farbe vorstellt, wird behufs der Weiterverarbeitung am zweckmässigsten in heissem Essigäther gelöst, dann die Lösung stark eingeengt und nun erkalten gelassen. Nach längerem Stehen hat sich eine bedeutende Masse eines mit einem schmierigen Öle durchtränkten Körpers abgeschieden, die man auf einem Leinwandfilter vermittelst einer Pumpe absaugt und mit kleinen Mengen von kaltem Essigäther wäscht. Es ist überraschend, wie schnell der auf dem Filter befindliche feste Rückstand immer reiner wird, bis er zuletzt eine canariengelbe Farbe angenommen hat. Um aus dem Filtrate noch die letzten Reste dieses Körpers zu erhalten, ist es nothwendig, den Essigäther vollständig zu verdampfen, da jenes gelbe Product in den Ölen bei Gegenwart des genannten Lösungsmittels äusserst löslich zu sein scheint. Nach diesem hier mitgetheilten Verfahren erhält man von der gelben Substanz gegen 35—40% vom Gewichte des Rohdestillates.

Diese gelbe krystallisirte Substanz wird nun zuerst mit heissem Alkohol behandelt, um sie dadurch von noch etwa anhaftenden schmierigen Producten zu trennen, welche in Alkohol sogar in der Kälte verhältnissmässig leicht löslich sind, im Gegensatze zu der krystallisirten Materie. Erst die bereits einmal aus Alkohol umkrystallisirte Partie — noch lange kein einheitlicher Körper — wird nun oftmals aus kleinen Mengen von heissem Essigäther umkrystallirirt, wobei das herausfallende Product immer weisser wird und schliesslich den Schmelzpunkt von 189—190° (unc.) annimmt, der sich auch bei den weiteren Krystallisationen nicht mehr ändert. In diesem Zustande stellt die Substanz weisse Blättchen mit einem schwachen Stiche in's Gelbe mit lebhaftem Glanze vor, die oben erwähnten Schmelzpunkt besitzen. Sie lösen sich äusserst leicht schon in der Kälte in Aceton, Benzol, Chloroform und Xylol, beim Erwärmen in Äther, Amylalkohol und Essigäther und schwierig in heissem Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Eisessig.

Die aus Essigäther bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirte Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende procentische Zusammensetzung, wofür sich als einfachste Formel $C^{14}H^{10}$ berechnen lässt.

I. 0·2014 Grm. Substanz im Vacuum bei 100° getrocknet, ergaben 0·6967 Grm. Kohlensäure und 0·1148 Grm. Wasser;
II. 0·2105 Grm. Substanz wie oben behandelt, ergaben 0·7276 Grm. Kohlensäure and 0·1133 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich:

	I.	II.	$C^{14}H^{10}$
C.....	94·34%	94·27%	94·38%
H	6·33	5·98	5·62

Da aber die von uns angewendete Reaction nach allen bisher gemachten Erfahrungen zu einem Körper von bedeutend höherem Molekulargewicht führen sollte und die Resultate der Analysen auch thatsächlich innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen auf die Formeln verschiedener Kohlenwasserstoffe stimmen, die sich nach dem hier abspielenden Processe möglicherweise bilden können, so müssen wir es vorläufig unentschieden lassen, welche atomistische Zusammensetzung unserer Verbindung zukommt; doch hoffen wir im weiteren Verlaufe unserer Untersuchung, die dem Verhalten dieses Körpers gegen Oxydationsmittel und dem Studium verschiedener seiner Derivate zunächst gelten soll, einen endgiltigen Aufschluss über die Constitution desselben zu erhalten. Ein Versuch, mit Hilfe der Dampfdichte — ausgeführt nach der von Habermann modificirten Dumas'schen Methode im Schwefeldampf — Aufschluss über die Molekulargrösse zu erhalten, ergab wohl eine Zahl, die auf ein Vielfaches und zwar das Dreifache des oben erwähnten einfachsten Ausdruckes für die Zusammensetzung dieser Substanz hindeutet, aber wir können derselben keine genügende Beweiskraft zumessen, da sich ein geringer Theil der Substanz gesetzt hatte.

Wir möchten hier nicht unerwähnt lassen, dass unser Kohlenwasserstoff mit dem von O. Zeidler[1] im Rohanthracene aufgefundenen Synanthren in vielen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit zeigt. Weitere Versuche über den Grad der Übereinstimmung der Eigenschaften müssen wir uns vorbehalten, bis wir in den

[1] O. Zeidler: Ann. Chem. Pharm. 191, 298.

Besitz genügender Mengen dieses Kohlenwasserstoffes gekommen sind.

Bis jetzt ist es uns erst gelungen, den soeben beschriebenen Körper in reinem Zustande darzustellen. Bei der Verarbeitung hat sich aber herausgestellt, dass in dem Rohdestillate und zwar im krystallisirten Theile noch zwei andere Verbindungen vorliegen, von denen die eine den Schmelzpunkt 215° (unc.) und darüber zu besitzen scheint, während die andere schon zwischen 170—175° (unc.) flüssig wird, doch finden sich dieselben nur in sehr geringen Mengen. Das Hauptproduct des Rohdestillates ist ein zähes braunes Öl, das trotz des Behandelns mit den verschiedensten Lösungsmitteln keinen festen Körper abscheidet. Die eingehende Untersuchung aller dieser Kohlenwasserstoffe behalten wir uns vor.

Brünn, im Juli 1882.

Untersuchung der Embryonen von ungekeimtem Roggen, speciell auf ihren Gehalt an Diastase.

Von Prof. Dr. **K. Nachbaur.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Nach den Angaben von Dubrunfaut (Gmelin, Handbuch der organ. Chemie, 4. Auflage, IV. Bd., III. Abthlg., S. 2388) findet sich schon in den ungekeimten Getreidearten Diastase. Er schliesst dies daraus, dass Stärkemehl durch kalt bereiteten Aufguss von rohem Weizen und Roggen oder von roher Gerste bei 50° C. verflüssigt wird und Gerbsäure aus diesen Flüssigkeiten fermentirend wirkende Niederschläge erzeugt.

Diese Anschauung findet durch die Untersuchung von Gorup-Besanez (Berl. Ber. VII, 1478) über das Vorkommen eines diastatischen und peptonbildenden Fermentes in den Wickensamen eine directe experimentelle Bestätigung und seither wurden diastatische Fermente in den verschiedensten stärkemehlreichen und ölhaltigen Samen, in Kartoffeln, Wurzeln, Rüben, in den Knospen der Bäume und verschiedenen anderen Pflanzentheilen nachgewiesen (Physiol. Chemie der Pflanzen von Dr. E. Ebermayer, S. 680).

Bei dieser Sachlage schien es mir von Interesse, den Versuch zu wagen, jenen Theil des Getreidesamens zu ermitteln, welcher als unmittelbarer Träger des diastatischen Fermentes anzusehen sei.

Meine Aufmerksamkeit richtete sich diesbezüglich aus naheliegenden Gründen zunächst auf die Embryonen der Getreidesamen und ich konnte dieses Material um so leichter zum Gegenstande einer ersten Untersuchung in der angegebenen Richtung machen, als es durchaus nicht schwer hält, sich beliebige Mengen desselben zu verschaffen, da unsere Mühlen, um dem Mehle eine möglichst rein weisse Farbe zu geben und es vor dem sogenannten Muffigwerden zu schützen, die Embryonen aus dem Getreide vor seiner Vermahlung durch den Process des Abspitzens mit möglichster Sorgfalt entfernen.

Das meiner Arbeit zu Grunde liegende Materiale entstammte einem russischen Roggen, welcher, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in seiner Zusammensetzung übereinstimmt mit den mittleren Werthen der für verschiedene Roggensorten erhaltenen analytischen Angaben.

0·8095 zerriebener Roggen verlor 0·0965 Grm. oder 11·92 Perc. Wasser.

12·4285 zerriebener Roggen hinterliess 0·144 Grm. oder 1·16 Perc. Fett.

0·515 Grm. Roggen gaben 10·3 CC. Stickstoff bei 16° C. und 740 Mm. Barometerstand, d. i. 0·01166 Grm., oder 2·26 Perc. Stickstoff, entsprechend 14·12 Perc. Proteïnsubstanz.

0·855 Grm. Roggen hinterliessen 0·014 Grm. oder 1·63 Perc. Asche.

Nach Dr. J. König (die menschl. Nahrungs und Genussmittel) ergab eine Reihe von 44 Roggenanalysen folgende Werthe, neben welche ich die von mir gefundenen setze.

	Minimum	Maximum	Von mir gefunden
Wasser	8·51	19·43	11·92
Proteïnsubstanz	7·89	17·36	14·12
Fett	0·90	2·81	1·16
Gummi, Stärke, Dextrin und Holzfaser	63·52	76·37	71·17
Asche	1·40	2·20	1·63
			100·—

Das specifische Gewicht des von mir untersuchten Roggens war = 1·245.

Es schien mir nun von Interesse, die Zusammensetzung der Embryonen selbst, in qualitativer und quantitativer Beziehung festzustellen, und habe ich in ersterer Richtung in vollständiger Übereinstimmung mit den Angaben der Pflanzenphysiologen gefunden, dass die fraglichen Embryonen zunächst Proteïnsubstanzen, Fett, Cellulose, im Wasser lösliche Bestandtheile (Zucker), Asche, Wasser, aber kein Stärkemehl enthalten.

Die quantitative Analyse wurde genau in der für die Untersuchung von Getreidearten üblichen Art durchgeführt und lieferte folgende Resultate.

0·7577 Grm. lufttrockene Embryonen hinterliessen nach der Einäscherung im Platintiegel 0·0337 Grm., oder 4·44 Perc. Asche.

0·394 Grm. Embryonen gaben bei 100° im Vacuum getrocknet 0·0383 Grm., oder 9·72 Perc. Wasser ab.

0·9001 Grm. Embryonen gaben bei 100° C. im Vacuum getrocknet 0·0842 Grm., oder 9·35 Perc. Wasser; im Mittel also 9·58 Perc. Wasser.

10·643 Grm. Embryonen gaben durch Extraction mit Äther 1·339 Grm., oder 12·58 Perc. Fett.

12·150 Grm. Embryonen, mit Äther extrahirt, ergaben 1·4005 Grm., 11·52 Perc. Fett; im Mittel also 12·05 Perc. Fett.

0·3557 Grm. Embryonen ergaben nach Dumas Methode gebrannt 22·6 CC. Stickstoff von 24·5° C. bei 741 Mm. Barometerstand, d. i. 0·02457 Grm., oder 6·90 Perc. Stickstoff, entsprechend 43·12 Perc. Proteïnsubstanz.

0·4137 Grm. Embryonen, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 26 CC. Stickstoff von 10·1° C. bei 736 Mm. Barometerstand, d. i. 0·03 Grm., oder 7·29 Perc. Stickstoff, entsprechend (auf lufttrockene Substanz berechnet) 41·12 Perc. Proteïnsubstanz.

0·233 Grm. bei 100° getrocknete Embryonen gaben 0·333 CO_2 und 0·150 H_2O. Daraus berechnet sich

$$C = 38·97$$
$$H = 7·12$$

und auf die lufttrockene Substanz reducirt

$$C = 35·13$$
$$H = 8·21$$

8·777 Grm. Embryonen gaben 3·960 lösliche Substanz, d. i. 45·11 Perc., in welcher sich ein Körper (Zucker) befindet, welcher alkalische Kupferlösung reducirt, dessen Menge jedoch nicht bestimmt werden konnte.

Die Dichte der Embryonen wurde gleich 1·13 gefunden, auch wurde eine gezählte Menge gewogen, wobei sich ergab, dass 2988 Stück auf ein Gramm gehen.

Übersichtlich zusammengestellt bekommen wir als Resultat der Analyse:

Asche	4·44 Perc.
Wasser	9·58 „
Fett	12·05 „
Proteïnstoffe	42.12 „
lösliche Substanz	45·11 „
spec. Gewicht	1·13 „

Es ist überflüssig, auf den auffallend grossen Gehalt der Embryonen an Proteïnstoffen und an Fett hinzuweisen.

Der letztere ist es hauptsächlich, welcher die Veranlassung zur Entfernung der Embryonen aus dem Getreide bei seiner Vermahlung bildet, denn das Fett zeichnet sich durch grosse Neigung zum Ranzigwerden aus und dürfte auf diesen Umstand vorzugsweise das Muffigwerden des Mehles zurückzuführen sein.

Was nun die Lösung der mir eigentlich gestellten Aufgabe anbelangt, so wurde zunächst eine genügende Menge von Embryonen durch sorgfältiges Aussuchen von allen fremdartigen Beimengungen, anhängendem Mehle u. dergl. befreit und die Gewinnung des diastatischen Fermentes genau in der von Gorup-Besanez in der obcitirten Abhandlung angegebenen Methode versucht, d. h. die feinzerstossenen Embryonen wurden zunächst mit käuflichem, absolutem Alkohol und sodann mi syrupösem Glycerin ausgezogen, der Glycerinauszug colirt, die Lösung tropfenweise in ein Gemisch von Alkohol und Äther eingetragen, der entstandene Niederschlag wieder mit Glycerin behandelt, u. s. w.

Erhalten wurde schliesslich eine kleine Menge eines amorphen, flockigen, stickstoffhaltigen, weissen Körpers, welcher auf dem Platinblech mit dem für Eiweissstoffe charakteristischen Geruche verbrennt, indessen, wie wiederholte Versuche zeigten, weder verkleisterte Stärke in Zucker, noch koagulirtes Eiweiss in Pepton zu verwandeln vermochte, so dass damit der Beweis erbracht ist, dass die Embryonen das in Getreidearten beobachtete diastatische Ferment nicht enthalten.

Zur Kenntniss des Bienenwachses.

Von **E. Zatzek.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Das Bienenwachs, gewiss eines der interessantesten Naturproducte, war nicht allzuhäufig Gegenstand chemischer Untersuchungen. Eine der eingehendsten Arbeiten hierüber verdanken wir Brodie (Ann. Chem. Pharm. 67, 180), welcher in demselben die Cerotinsäure als einen der Hauptbestandtheile erkannte.

Die Säure wurde von diesem Forscher durch vier- bis fünfmaliges Auskochen des Bienenwachses mit Alkohol, Umkrystallisiren, Fällen mit alkoholischer Bleizuckerlösung etc. dargestellt und als ein einheitliches Product beschrieben, während Heinz von dem nach der Vorschrift Brodie's erhaltenen Producte schon vor längerer Zeit bezweifelte, dass es einheitlich sei. (Kolbe Org. Chem., 2. Aufl., I, 843.)

Nach einer Untersuchung von Schalfeef, welche mir indessen nur im Auszuge bekannt ist (Berlin, Ber. IX, 278, 1688), schien diese Vermuthung begründet. Derselbe gibt an, dass es ihm gelungen sei, aus der nach der Vorschrift von Brodie dargestellten Säure, bei Anwendung der fractionirten Fällung mit essigsaurem Bleioxyd verschiedene Säuren zu gewinnen, von welchen er einer die Formel $C_{34}H_{68}O_2$ beigelegt hat.

In der Absicht verschiedene Derivate der Cerotinsäure genauer zu studiren, unternahm ich es, eine grössere Menge der Säure aus Bienenwachs darzustellen, wobei ich, wie selbstverständlich, die oben erwähnten Erfahrungen Schalfeef's zu berücksichtigen mich bemüht habe. Ich habe demgemäss zunächst nach der Vorschrift von Brodie aus etwa ein Kilo gelben Bienenwachses ein bei etwa 70° C. schmelzendes Rohproduct dargestellt, dieses durch Behandeln mit der annähernd stöchiometrischen Menge alkoholischer Kalilauge verseift und die Kaliseife in alkoholischer Lösung mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung fractionirt gefällt.

Für die erste Fraction wurde etwa ein Drittel von der zur vollständigen Fällung erforderlichen Bleizuckermenge aufgewendet und dadurch eine nicht sehr reichliche Menge eines fast rein weissen Niederschlages erhalten, welcher von der heissen stark bleihältigen Lösung durch Filtration, Auswaschen mit siedendem Alkohol und kräftiges Pressen zwischen Leinwand getrennt wurde. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag gewogen und durch sorgfältiges Abreiben mit verdünnter Schwefelsäure, welche im kleinen Überschuss aufgewendet wurde, zersetzt, die Masse in einem Kolben an einem Rückflusskühler mit Alkohol wiederholt ausgekocht, das Bleisulfat durch Filtration abgeschieden und das alkoholische Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft. Es erwies sich als vollständig bleifrei und aus der Lösung schied sich beim Abkühlen eine weisse, blättrig krystallinische Substanz in so reichlicher Menge aus, dass die Lösung zu einem steifen Brei erstarrte. Der Brei wurde nach längerem Stehen im bedeckten Becherglase mittelst einer Wasserstrahlpumpe abgenutscht, der feste Rückstand aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt, die krystallinische Masse schliesslich auf einem Platinfilterchen gesammelt, gepresst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht dieser ersten Fraction betrug in gereinigtem Zustande nicht mehr als etwa zwölf Gramme, wozu bemerkt werden muss, dass von dem aufgewendeten Bienenwachs mehr als zwei Drittel durch kochenden Alkohol gelöst wurden.

Das Product war rein weiss, blättrig, krystallinisch, fettglänzend, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol so gut wie unlöslich hingegen in kaltem. Unter dem Mikroskope erschien es vollständig homogen und es konnte demnach in der Substanz, in Hinblick auf die für die fractionirte Fällung geltenden Regeln, nicht die Cerotinsäure sondern die von Schalfeef aufgestellte Säure $C_{34}H_{68}O_2$ oder doch zum mindesten ein Gemenge beider vermuthet werden.

Die Elementaranalyse hat indessen, wie die folgenden Zahlen zeigen, diese Voraussetzung in keinerlei Weise bestätigt.

I. 0·2410 Grm. Substanz gaben 0·6960 Grm. Kohlendioxyd und 0·2895 Grm. Wasser.

II. 0·2540 Grm. Substanz gaben 0·7345 Grm. Kohlendioxyd und 0·3020 Grm. Wasser.

	Gefunden			Berechnet	
	I	II	Mittel	Cerotinsäure	Schalfeef's Säure
Kohlenstoff	78·76%	78·87%	78·82%	79·03%	80·32%
Wasserstoff	13·35	13·21	13·28	13·17	13·39

Ein Blick auf die vorstehende Zusammenstellung zeigt, dass die erzielten analytischen Werthe sehr gut auf Cerotinsäure ($C_{27}H_{54}O_2$) aber durchaus nicht auf die Säure $C_{34}H_{68}O_2$ stimmen und es kann demnach gesagt werden, dass wenigstens in dem von mir verarbeiteten Bienenwachse die Säure Schalfeef's nicht enthalten ist.

Das analysirte Präparat hat nach mehreren übereinstimmenden Beobachtungen einen Schmelzpunkt von 78·5° C. (uncorregirt), lässt sich im Vacuum ohne Zersetzung destilliren, indem das Destillat nach einiger Zeit genau den Schmelzpunkt der nicht destillirten Säure zeigt und stimmt in allen Eigenschaften mit der Cerotinsäure Brodie's überein.

Ich behalte mir vor, noch weitere Wachssorten in der eben beschriebenen Weise einer Untersuchung zu unterziehen.

Über Diïsobutylhydrochinon und einige Derivate desselben.

Von **Stanislaus Schubert.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Das Diïsobutylhydrochinon wird nach der von J. Habermann angegebenen Darstellungsmethode der Methyläther des Hydrochinons in leichter und einfacher Weise erhalten, wenn man reines Hydrochinon in dem richtigen Verhältnisse von einem Molekül isobutylschwefelsaurem Kali und zwei Molekülen Ätzkali innig mischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf ungefähr 150° C. durch 4—5 Stunden erhitzt. Hiebei ist es nicht unvortheilhaft, vom Ätzkali einen kleinen Überschuss zu nehmen, da die Ausbeute an Diïsobutylhydrochinon eine bedeutend grössere wird. Nach dem Erkalten des erhitzten Gemenges wird der Röhreninhalt in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure geschüttet, mit Wasser stark verdünnt und destillirt.

Der Äther geht hiebei mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich gleich im Beginne der Destillation in Form eines weissen, blätterig krystallinischen Körpers in der Vorlage besonders aber in der Kühlröhre so reichlich aus, dass er diese bisweilen verstopft. Man destillirt unter mehrmaliger Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als sich noch in der Vorlage oder im Kühlrohr etwas ausscheidet, wobei die letzten, nur spärlich übergehenden Partien von einem anhaftenden öligen Körper stark gelb oder braun gefärbt erscheinen, durch Abpressen zwischen Filterpapier jedoch rein weiss erhalten werden können. Aus dem in der Vorlage befindlichen Wasser, welches geringe Mengen von Diïsobutylhydrochinon in fein vertheiltem Zustande suspendirt enthält und daher milchig trübe erscheint, kann der Körper durch Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren

des Lösungsmittels gewonnen werden. In dem Destillirkolben befindet sich neben Schwefelsäure, schwefelsaures Kali und eine braune trübe Flüssigkeit, welche den Monoäther enthält. Um diesen zu gewinnen, wurde der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung nach dem Verjagen des Äthers fractionirt destillirt. Das erhaltene sublimirbare Product erwies sich jedoch als ein Gemenge von unverändertem Hydrochinon und Monoisobusylhydrochinon.

Diïsobutylhydrochinon.

Diïsobutylhydrochinon stellt im völlig reinen Zustande einen farblosen, blätterig krystallinischen, fettglänzenden Körper vor, welcher auf Wasser schwimmt und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt. Die Verbindung löst sich in merklicher Menge weder im kalten noch im heissen Wasser, leichter in Benzol und Petroleumäther, sehr leicht und schnell in heissem Eisessig, in Alkohol und Äther. Aus der alkoholischen und der Essig-Lösung wird der Körper durch Wasser milchig gefällt und kann aus denselben auch krystallisirt in Form kleiner glänzender Schüppchen erhalten werden.

Das Diïsobutylhydrochinon schmilzt leicht, siedet ohne Zersetzung bei ungefähr 262° C. und lässt sish, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen destilliren.

I. 0·3107 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·8642 Grm. Kohlensäure und 0·2729 Grm. Wasser.

II. 0·2042 Grm. Substanz lieferten 0·5639 Grm. Kohlensäure und 0·1799 Grm. Wasser.

Diesen Daten entsprechen:

C_{14}	168	75·67%	berechnet
C_{22}	22	9·90%	
O_2	32	14·43%	
$C_6H_4(OC_4H_9)_2$	222	100·00%	

	I	II	Mittel	
C	75·82%	75·26%	75·54%	durch Verbrennung gefunden.
H	9·75%	9·78%	9·76%	

Von diesem Körper konnte ich folgende Derivate erhalten:

A. Chlorderivate.

Dichlordiïsobutylhydrochinon.

Dieser Körper wird erhalten, wenn man durch die mit einem grossen Uberschuss von Eisessig erzeugte Lösung von Düsobutylhydrochinon einen langsamen Strom trockenen Chlorgases unter guter Kühlung und öfterem Umschütteln leitet. Es erfolgt hiebei eine lebhafte Absorption von Chlorgas, ohne dass jedoch das Ende der Reaction sich mit Sicherheit bemessen liesse. In der Regel wurde das Einleiten von Chlorgas solange fortgesetzt, bis die ursprünglich farblose Flüssigkeit vollständig klar goldgelb gefärbt erschien und deutlich nach Chlor roch. Hat man von Letzterem nicht genug eingeleitet, so scheidet sich auf Wasserzusatz eine röthlich gefärbte, ölige Substanz aus, die nicht erstarrt, während bei genügender Einwirkung von Chlor eine milchige Trübung entsteht. Nach beendigter Chlorirung lässt man das Kölbchen mit seinem Inhalt über gebranntem Kalk im Vacuum einige Stunden hindurch stehen, worauf sich farblose, glänzende Krystallschüppchen auszuscheiden beginnen, deren Menge späterhin rasch zunimmt. Das ausgeschiedene Product wird nach einigen Tagen filtrirt, mit wenig Eisessig und einer grösseren Menge Essigsäure von 90% gewaschen, zwischen Papier abgepresst und von der den Krystallen anhaftenden Essigsäure durch Trocknen im Vacuum über gebranntem Kalk befreit.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2131 Grm. Substanz lieferten 0·2102 Grm. Chlorsilber.

Dem entsprechen 24·4% Cl, während die Formel $C_6H_2Cl_2(OC_4H_9)_2$ 24·39% Cl verlangt.

Das Dichlordiïsobutylhydrochinon krystallisirt in farblosen, glänzenden, anscheinend rhombischen Blättchen, welche im Wasser unlöslich sind, sich wenig im kalten, leichter im heissen Eisessig und ebensogut in Alkohol und Äther lösen.

Tetrachlordiïsobutylhydrochinon.

Leitet man in das vom Dichlordiïsobutylhydrochinon getrennte Filterat (ebenfalls bei guter Kühlung) noch weiterhin

Chlor ein, so wird dasselbe noch immer leicht absorbirt und es scheiden sich nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit einzelne gelbliche Kryställchen aus, die sich beim fortgesetzten Einleiten und nach völligem Sättigen mit Chlor so rasch mehren, dass der gesammte Inhalt des Kölbchens zu einem Brei gelber, glänzender Schüppchen erstarrt. Dieselben bestehen fast ausschliesslich aus Chloranil. Unterbricht man jedoch das Einleiten von Chlor, bevor noch die Ausscheidnng der gelblichen Kryställchen eintritt und lässt die chlorirte Flüssigkeit über gebranntem Kalk unter einer Glasglocke sehr langsam verdunsten, so krystallisiren aus derselben in einiger Zeit lange, verworrene, vollkommen farblose, seidenglänzende Nadeln und daneben fast stets eine geringe Menge von Chloranil.

Die Krystalle werden nach einiger Zeit auf einem Leinwandfilterchen gesammelt, mit Eisessig und 90% Essigsäure gewaschen, zwischen Leinwand und Papier abgepresst und im Vacuum über Kalk andauernd getrocknet. Von dem Chloranil lassen sich die farblosen Krystallnadeln auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigsäure von 90% nur sehr schwer befreien.

Die Analyse des erhaltenen Productes ergab:

I. 0·1975 Grm. Substanz lieferten 0·3117 Grm. Chlorsilber.
II. 0·2245 Grm. Substanz lieferten 0·3606 Grm. Chlorsilber.

I	II	Mittel
39·03% Cl	39·73% Cl	39·38%.

Die Formel verlangt 39·44%

Das Tetrachlordiïsobutylhydrochinon repräsentirt aus Essigsäure krystallisirt, lange, verfilzte Nadeln, welche seidenglänzend und vollkommen farblos sind. Dieselben sind unlöslich im Wasser, leicht löslich im Äther, ebenso in Eisessig und Alkohol, besonders bei höherer Temperatur.

B. Bromderivate.

Von diesen konnte nur das

Dibromdiïsobutylhydrochinon

dargestellt werden. Man erhält die Verbindung analog dem Dibromproduct des Dimethylhydrochinons, wenn man Diïsobutyl-

hydrochinon in einem Überschuss von heissem Eisessig löst und diese Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig tropfenweise versetzt. Die durch den jedesmaligen Bromzusatz bewirkte braune Färbung der Flüssigkeit verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, schneller beim Erwärmen. Man fährt mit dem Bromzusatz unter fleissigem Schütteln und gelindem Erwärmen so lange fort, bis die Lösung durch einen kleinen Bromüberschuss bleibend rothbraun gefärbt erscheint, giesst hierauf die Flüssigkeit in ein Schälchen und lässt sie im Vacuum über gebranntem Kalk erkalten. Bald scheiden sich zahlreiche, vorherrschend goldglänzende Krystallblättchen aus, die sich in der Folge noch mehren, jedoch wesentlich aus Bromanil bestehen. Das eigentliche Bromproduct, welches farblos ist, scheidet sich daneben nur in untergeordneter Menge aus.

Die Bildung von Bromanil konnte auf keine Weise hintangehalten werden; am besten gelang dies noch, wenn man den Versuch in mit Eisessig stark verdünnten Lösungen bei möglichst niedrigen Temperaturen anstellte.

Das erhaltene krystallisirte Gemenge wird nach einiger Zeit auf einem Leinwandfilterchen gesammelt, zwischen Leinwand und Papier abgepresst und hierauf am besten in käuflichem Petroleumäther suspendirt. Hiebei löst sich nur das Dibromdiïsobutylhydrochinon, während das Bromanil fast gänzlich ungelöst bleibt. Man trennt das Letztere durch Filtration von der röthlich gefärbten Lösung und lässt diese in einem hohen Becherglässchen auf dem Wasserbade langsam verdunsten. Der vom Petroleumäther gänzlich befreite, röthlich gefärbte und ölige Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer fast farblosen, blätterig krystallinischen Masse, welche man aus Eisessig oder aus absolutem Alkohol umkrystallisiren kann. Dies geschieht auf leichte und schnelle Weise, wenn man die alkoholische oder Eisessig-Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit wieder völlig klar geworden. Nach dem Erkalten erstarrt diese fast augenblicklich zu einem farblosen Krystallbrei.

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Productes ergab folgende Zahlen:

I. 0.2416 Grm. Substanz lieferten 0·2397 Grm. Bromsilber.

II. 0·34 Grm. Substanz lieferten 0·3392 Grm. Bromsilber.

Daraus ergeben sich:

Gefunden			Berechnet
I	II	Mittel	
42·21%	42·41%	42·31% Brom.	42·1% Brom.

Das Dibromdiïsobutylhydrochinon krystallisirt aus Eisessig in farblosen, quadratischen Blättchen, welche im Wasser unlöslich sind, hingegen leicht löslich im Äther, in heissem Eisessig und Alkohol.

C. Nitroderivate.

Löst man reines, trockenes Diïsobutylhydrochinon in einer hinreichenden Menge von Eisessig und versetzt die Lösung unter Abkühlen tropfenweise mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure, so tritt sogleich unter Erwärmung eine merkliche Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich nach dem Zusatz von Salpetersäure deutlich schwefelgelb und es scheiden sich, wenn nicht ein Überschuss von Eisessig zum Lösen verwendet wurde, zahlreiche gelbe Flocken aus. Diese mehren sich in bedeutendem Masse, wenn man das Gemisch einige Minuten sich selbst überlässt und hierauf mit Wasser stark verdünnt. Trennt man das ausgeschiedene Product durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit und wäscht dasselbe rasch mit kaltem Wasser, so erhält man einen schwefelgelb gefärbten, sublimirbaren Körper. der sich im feuchten Zustande an der Luft intensiv roth färbt und in heissem Wasser und verdünntem Alkohol in geringer Menge mit dunkelrother Farbe löst. Diese Färbung verschwindet sofort auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure. In absolutem Alkohol lösen sich die Flocken zu einer goldgelben Flüssigkeit, aus welcher sie leicht in rhombischen Blättchen krystallisirt erhalten werden können. Trotzdem diese Krystalle selbst unter dem Mikroskop vollkommen gleichgestaltig und homogen erscheinen, so gehören sie dennoch anscheinend zwei verschiedenen Verbindungen an, da keine der zahlreich ausgeführten Analysen

ein befriedigendes Resultat ergab. Da der Stickstoffgehalt im Mittel circa 10% beträgt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass man es hier mit einem Gemenge von Dinitro und Trinitrodiïsobutylhydrochinon zu thun hat, welchen Verbindungen ein Stickstoffgehalt von 8·97% und 11·76% entspricht. Es gelang mir nicht, diese beiden Substanzen auf irgend eine Weise zu trennen, noch auch durch Einschlagen einer anderen Darstellungsweise einen oder den anderen dieser Körper isolirt zu erhalten. Bei dem Versuche, das Gemenge höher zu nitriren, erhielt ich das

Tetranitrodiïsobutylhydrochinon.

Da das erwähnte Gemenge selbst bei mehrmaliger Behandlung mit stark concentrirter Salpetersänre gänzlich unverändert blieb und nicht wie man etwa hätte voraussetzen können, in Trinitrodiïsobutylhydrochinon überging, versuchte ich mit rother rauchender Salpetersäure ein günstiges Resultat zu erzielen. Hiebei wurde der Weg eingeschlagen, den J. Habermann behufs der Darstellung des Trinitrodimethylhydrochinons vorschreibt. Das gut getrocknete krystallisirte Gemenge wurde unter Erwärmen in Eisessig gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und hierauf tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure so lange versetzt, bis das Flüssigkeitsvolumen verdoppelt erschien. Die Reaction geht energisch und unter Erwärmung vor sich, wesshalb gut mit Wasser gekühlt werden muss. Auf Salpetersäurezusatz wurde die klare Lösung tief goldgelb gefärbt, auf Zusatz von Schwefelsäure begannen sich jedoch bereits hellgelbe Flocken auszuscheiden, die sich nach dem Verdünnen mit viel Wasser rasch vermehrten. Sie wurden nach einiger Zeit von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol von 90% umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich in reichlicher Menge kleine isabellgelbe Kryställchen aus, welche im getrocknetem Zustande spröde und elektrisch sind. Sie färben sich an feuchter Luft roth und sind leicht löslich in hochgradigem Alkohol, in Äther und heissem Eisessig, wenig im Wasser. In grösserer Menge aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, repräsentiren sie bis 2 Cm. lange, dünne, meist zerfaserte und verfilzte Nadeln.

Die Analyse derselben ergab die Zusammensetzung des Tetranitroïïdsobutylhydrochinons.

I. 0·1925 Grm. Substanz gaben 25 CC. Stickstoff bei 742·5 Mm. Barometerstand und 25° C.

II. 0·2425 Grm. Substanz gaben 30·4 CC. Stickstoff bei 745·5 Mm. Barometerstand und 27° C.

	Gefunden wurden:	
Die Theorie verlangt:	I	II
13·93% N.	14·11% N.	13·78%

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.

Über das Vorkommen organischer Basen im käuflichen Amylalkohol.

Von **Ludwig Haitinger.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Gelegentlich der Untersuchung eines beanständeten Genussmittels auf Alkaloide suchte ich diese durch Ausschütteln mit Amylalkohol zu isoliren. Es wurde dabei eine geringe Menge eines zerfliesslichen Chlorhydrates gewonnen, welches wohl die generelle Reaction mit Jod-Jodkaliumlösung gab, in dem aber vergeblich nach den bekannteren giftigen Alkaloiden gesucht wurde. Hiedurch wurde ich veranlasst, den zum Ausschütteln verwendeten Amylalkohol einer näheren Prüfung zu unterziehen, wobei sich ergab, dass derselbe auch für sich mit verdünnter Salzsäure geschüttelt an diese geringe Mengen eines basischen Körpers abgab. Andere Amylalkohole verschiedener Provenienz zeigten dieselbe Erscheinung, allerdings in verschiedenem Masse, aber nur einmal unter neun Fällen blieb dieselbe gänzlich aus. Da es sich also nicht bloss um eine zufällige Verunreinigung handeln konnte, so suchte ich die fragliche Substanz in einer zur genaueren Untersuchung genügenden Menge zu isoliren. Zu dem Ende wurden zwei Kilogramme von Kahlbaum in Berlin bezogener reiner Amylalkohol, wiederholt mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, die erhaltenen wässerigen Flüssigkeiten durch Abdampfen eingeengt und mit überschüssiger Kalilauge destillirt. Es wurde so ein stark alkalisch reagirendes Destillat erhalten, welches deutlichen Pyridingeruch zeigte und beim Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure circa ein Gramm eines hygroskopischen in hübschen Nadeln krystallisirenden Rückstandes lieferte. Dieser wurde mit Platinchlorid und soviel concentrirter Salzsäure versetzt,

dass der anfangs entstehende Niederschlag sich eben löste. Durch Einengen im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkalk wurden gut ausgebildete prismatische Krystalle eines Platindoppelsalzes erhalten, deren krystallographische Untersuchung Herr Professor von Lang auszuführen die Güte hatte. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle hiefür meinen besten Dank auszudrücken. Die an der vorliegenden Verbindung beobachteten Winkel stimmten vollkommen überein mit den von Dr. A. Brezina am Pyridinplatindoppelsalz gefundenen.[1] Auch die sonstigen Eigenschaften, wie Löslichkeitsverhältnisse und besonders die Bildung einer schwefelgelben schwerlöslichen „Platinoverbindung" bei längerem Kochen mit Wasser waren übereinstimmend mit den von Andersen[2] für das entsprechende Pyridindoppelsalz angegebenen.

Durch fortgesetztes Eindunsten der Mutterlaugen konnten zusammen fünf Fractionen erhalten werden, von denen sich bloss die letzte in ihrem Habitus von den vorhergehenden unterschied; doch war ihre Menge für eine analytische Untersuchung zu gering.

In der ersten und vierten Fraction wurde eine Platinbestimmung ausgeführt.

0·1806 Grm. der ersten Fraction gaben 0·0622 Grm. Platin.

0·3098 Grm. der vierten Fraction gaben 0.1165 Grm. Platin.

	I.	IV.	Ber. für $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$	
			(Pt = 196·7)	Pt = 194·5[3])
Pt	34·34%	34·44%	34·53%	34·26%

Aus diesen Zahlen und insbesondere aus der übereinstimmenden Krystallform ist wohl mit Sicherheit der Schluss zu

[1] Die bezüglichen Daten, welche noch nicht veröffentlicht sind, wurden mir von Herrn Dr. Weidel in zuvorkommendster Weise zur Verfügung gestellt.

[2] Jahresbericht 4,479 und 8,553.

[3] Seubert Annalen 207,1.

ziehen, dass im untersuchten Amylalkohol Pyridin und sonst keine oder nur wenig anderer basischer Substanzen enthalten war. Es fanden sich aber auch Amylalkohole, welche nur Spuren von Pyridin, dagegen aber erhebliche Mengen anderer Basen enthielten. So erhielt ich einmal ganz in der oben beschriebenen Weise verfahrend aus einem alten im Besitze des Laboratoriums befindlichen Präparate ein Chlorhydrat, welches mit Ätzkali zerlegt eine Base lieferte, die schon ihrem Geruch nach vom Pyridin verschieden war. Obwohl sich der Siedepunkt derselben der geringen Menge wegen nicht genau bestimmen liess, so war doch zu ersehen, dass er weit höher lag als der für das Pyridin angegebene. Auch das Platindoppelsalz zeigte ein ganz anderes Aussehen, es bestand aus hellgelben zu Büscheln vereinigten dünnen Nadeln, die sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser auszeichneten. Zwei Platinbestimmungen lieferten 37·25 Procent, respective 37·05 Procent Platin, was im Zusammenhange mit dem höheren Siedepunkt auf eine zweisäurige Base hinzudeuten scheint.

Der Grund dieser Verschiedenheit der käuflichen Amylalkohole mag in einem verschiedenen Ursprung derselben liegen, und werden sich vielleicht die aus Kartoffeln, Getreide, Mais oder Melasse erhaltenen Fuselöle in dieser Beziehung unterscheiden. Leider war ich bisher nicht in der Lage, genügend Material zu sammeln, um diese Frage endgiltig zu entscheiden.

Was die Gesammtmenge der jeweilig erhaltenen Basen anlangt, so ist dieselbe sehr verschieden; sie variirte zwischen 0 und 0·1 Procent; in der Regel betrug sie 0·04 Procent, ist also immer sehr unbedeutend, bedeutend genug aber um bei Anwendung von Amylalkohol zur Extrahirung von Alkaloiden das Urtheil des Analytikers zu trüben und unsicher zu machen. In einem solchen Falle muss man sich daher sorgfältig von der Abwesenheit aller basischen Substanzen in dem zur Verwendung kommenden Alkohol überzeugen, eventuell denselben durch wiederholtes Ausschütteln mit Säuren davon befreien.

Das Vorkommen organischer Basen im Fuselöl ist auch in anderer Beziehung interessant. Es wurde schon mehrmals auf die Thatsache hingewiesen, dass Amylalkohol giftiger wirke als seine niedrigeren Homologen, was sehr auffallend ist, da doch sonst die höheren Glieder einer Reihe sich gerade durch eine geringere

Reactionsfähigkeit auszeichnen. Wenn gleich die Giftigkeit der Pyridinbasen nicht sicher festgestellt ist, ja manchmal ganz in Abrede gestellt wurde, so kann die toxische Wirkung des Amylalkoholes doch vielleicht in Zusammenhang mit den darin vorkommenden Basen gebracht werden.

Was die Entstehung stickstoffhaltiger Körper bei der Alkoholgährung im allgemeinen anlangt, so wurde die Anwesenheit solcher schon mehrmals, aber immer nur theils in den flüchtigsten, theils in den höchst siedenden Gährungsproducten nachgewiesen. So isolirte beispielsweise Oser[1] aus einer vergohrenen Lösung von reinem Rohrzucker geringe Mengen einer nicht oder nur schwer flüchtigen Base, deren Golddoppelsalz der Formel

$$C_{13}H_{21}N_4 An Cl_4$$

entspricht. Ludwig[2] konnte das Vorkommen von Trimethylamin im Wein constatiren. Pinner und Krämer[3] erhielten bei der Untersuchung des Vor- und Nachlaufes der Rohspiritusdestillation aus ersterem ein Basengemisch, in welchem sie auf Grund qualitativer Reactionen und Vergleiche Collidin und seine Homologen vermuthen.

Endlich fand H. Schrötter[4] in den hochsiedenden Parthien von Melassenfusel zwei zwischen 180° und 230° übergehende Basen, für welche er die Formel $C_8H_{12}N_2$ und $C_{10}H_{16}N_2$ ermittelte.

Pinner und Krämer glauben, dass die von ihnen gefundenen Basen aus intermediär gebildetem Aldehydammoniak entstanden seien, eine Erklärung, die aber für das fünf Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Pyridin nicht mehr zutreffend sein dürfte. Es wäre vielleicht einfacher, die Bildung der organischen

---

[1] Ber. der k. Akademie der Wissensch. 1867, 489, auch Jahresbericht 1867, 743.

[2] Ber. der k. Akademie der Wissensch. 1867, 287, auch Jahresbericht 1867, 491.

[3] Ber. der deutschen chem. Ges. 1870, 75.

[4] Berichte der deutschen chem. Ges. 1879,1431

[5] Analog der von Chapman und Smith beobachteten Reaction zwischen Amylnitrat und Phosphorpentoxyd Ann. Suppl. 6. 329.

Basen in einer eigenthümlichen Zersetzung der Eiweisskörper oder der Hefe zu suchen, welche möglicherweise bedingt ist durch die schon mehrmals beobachtete sogenannte salpetrige Gährung, bei der dann aus zuerst entstehendem Amylnitrat durch Wasserabspaltung [5] Pyridin entstehen könnte. Eine andere wenig Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchende Erklärung könnte sich auf die Annahme stützen, dass die gefundenen Basen mit relativ niedrigem Kohlenstoffgehalt Zerfallproducte seien von den wohl in allen zur Spiritusfabrikation benutzten Pflanzentheilen spurenweise vorkommenden Alkaloiden.

Über die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **Alfred Waage.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

In der Absicht, eine dem Acetaldehydammoniak homologe Verbindung des Propionaldehyds darzustellen, liess ich durch die ätherische Lösung von Propionaldehyd unter starker Kühlung (Salz-Eismischung) einen Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniak streichen.

Es entsteht dabei allerdings ein weisser flockiger Körper, jedoch in sehr geringer Menge; steigt die Temperatur aber bis gegen 0° C., so verschwindet der feste Niederschlag und hinterlässt eine Flüssigkeit, welche aus zwei Schichten besteht: Die untere ist Wasser und enthält beträchtliche Mengen aus der oberen gelöst; diese stellt sich als ein farbloses, später grünlichgelb werdendes basisches Öl von widerlichem Geruche dar.

Die Analyse des erhaltenen festen Körpers ist unter den obwaltenden Umständen schwierig, doch berechtigen wohl die gefundenen Zahlen zur Annahme der Formel:

$$C_3H_6O.NH_3.$$

Die Analyse des Öles liefert keine übereinstimmenden Resultate, da es beim Stehen Ammoniak abgibt und schwer zu trocknen ist. Auch lehrt sein weiteres Verhalten, dass hier kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge vorliegen dürfte.

Mit Säuren zusammengebracht bildet es Ammonsalze, Propionaldehyd und das von Lieben und Zeisel dargestellte Condensationsproduct $C_6H_{10}O$.

Dieses basische Öl ist daher zur Darstellung von Salzen nicht geeignet.

Bleibt es längere Zeit an der Luft stehen, so bilden sich sehr langsam hübsche, farblose, tafelförmige Krystalle, welche in Äther und Alkohol löslich, im Wasser aber unlöslich sind. Sie schmelzen bei 74° C.

Weil diese Krystalle beim langen Stehen an der Luft entstanden, so lag der Gedanke nahe, dass entweder der Sauerstoff oder die Kohlensäure der Luft die Ursache der Krystallisation wären, und dass also hier ein Oxydationsproduct oder ein Carbonat vorliegen könnte. Jedoch enthalten die Krystalle keinen Sauerstoff; es kommt ihnen die empirische Formel $C_{15}H_{29}N_3$ zu.

Wie folgende zwei Versuche lehrten, ist die Kohlensäure zum Entstehen der Krystalle erforderlich:

Bringt man das Öl, woraus sie erhalten werden, mit Kohlensäure zusammen, so entstehen sie gar bald in grösserer Menge; bringt man es jedoch in kohlensäurefreie Luft, so entstehen sie nicht — aber sofort, wenn der Versuch mit Kohlensäure fortgesetzt wird.

Welche Rolle die Kohlensäure bei dieser Krystallisation spielt, ist mir vorläufig noch dunkel.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf eine alkoholische Lösung des basischen Öles oder der Krystalle entsteht ein krystallinischer weisser Niederschlag, dessen empirische Formel mir jedoch nicht bekannt ist.

Erhitzt man das durch Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd erhaltene Rohproduct in zugeschmolzenen Röhren durch einige Tage auf 200° C., so erhält man als Zersetzungsproducte ausser Wasser und erheblichen Mengen Ammoniak eine tief dunkelbraune Flüssigkeit.

Unterwirft man diese der Destillation, so destilliren zunächst (von 120° — 140° C.) stickstoffarme Fractionen, welche das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ oder andere stickstofffreie Producte zu enthalten scheinen, dann stickstoffhaltige Basen, deren eine bei circa 160° C., eine andere, welche die Hauptmenge ausmacht, bei 190° — 195° C. siedet; — dann gehen noch dunkelgelb gefärbte Partien über, das Thermometer steigt rasch über 350°, und nun bleibt noch ein fester schwarzer Rückstand.

Da man durch fractionirte Destillation diese Körper nicht reinigen kann, so löste ich die Fractionen von 170°—210° C. in Salzsäure. Dabei schied sich ein stickstofffreies Harz und eine ölige Schicht aus, welche dem Geruche nach an Kohlenwasserstoffe erinnert, aber ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten muss, wie die Elementaranalyse lehrte.

Wahrscheinlich ist dieses Öl, welches von 180°—200 C. siedet, ein Gemenge mehrerer Körper.

Die Salzsäurelösung wird nun mit Kali versetzt und die ausgeschiedene Base der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge siedet zwischen 193° und 195° (corr.) Diese Base ist farblos und hat einen sehr an Pyridinbasen erinnernden Geruch. Die vollständige Reinigung geschieht nur durch Darstellung des Platindoppelsalzes, welches sehr hübsch in orangerothen rosettenförmig gruppirten Krystallen erhalten wird.

Das Resultat der Analyse macht es wahrscheinlich, dass dem Platinsalze die Formel:

$$(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$$

zukommt.

Die freie Base wäre demnach ein Homologes vom Collidin, vielleicht das Parvolin $C_9H_{13}N$; doch könnte sie auch ein Hydroproduct von der Formel $C_9H_{15}N$ sein. Man kann sich dann den chemischen Process so vorstellen:

$$3\,C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{15}N + 3\,H_2O.$$

Ich mache diese noch sehr unvollständige Mittheilung nur zu dem Zwecke, mir das ungestörte Studium der vorliegenden Körper zu sichern.

Ueber γ-Oxybuttersäure.

Von **Joseph Frühling.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule in Lemberg.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Im Jahre 1873 hat Saytzeff [1] durch Reduction des Succinylchlorides eine Substanz von der empirischen Formel $C_4H_6O_2$ erhalten, welche durch Einwirkung von Baryt-, respective Kalkhydrat in das Salz einer Oxybuttersäure überführt werden konnte. Die in dieser Weise erhältliche Oxybuttersäure, die übrigens in reinem Zustande nicht erhalten wurde, und über deren Eigenschaften auch Saytzeff ausser, dass dieselbe eine feste, in Alkohol und Äther lösliche Substanz ist, keine näheren Angaben macht, wird von ihm als normale Oxybuttersäure erklärt und ihr die Formel $CH_2OH.CH_2.CH_2.COOH$ zugesprochen.

Eine Säure von dieser Zusammensetzung musste leicht aus dem Trimethylenalkohol zu erhalten sein, indem man diesen zunächst in das Chlor- oder Bromhydrin, dann in das Cyanhydrin umwandelte, und dieses letztere schliesslich entweder mittelst Kalihydrat oder Salzsäure zerlegte.

Durch eine solche stufenweise Überführung des Trimethylenalkohols in Oxybuttersäure bot sich einestheils Gelegenheit, weitere Stützpunkte zur Beurtheilung der Constitution der theoretisch möglichen Oxybuttersäuren, andererseits aber des Trimethylenalkohols selbst zu gewinnen. Professor Freund veranlasste mich, Versuche in dieser Richtung zu machen, indem er mir gleichzeitig eine grössere Quantität Trimethylenalkohol zur Verfügung stellte.

Wiewohl nun meine Arbeit in mancher Richtung einiger Ergänzungen bedürfte, so sehe ich mich doch in Folge meines

[1] Ann. Chem. Pharm. 171, 258 u. f.

Abganges von der hiesigen technischen Hochschule gezwungen, deren Resultate, so wie sie sind, zu veröffentlichen.

Trimethylenbromhydrin.

Voraussehend, dass das Bromhydrin reactionsfähiger sein werde, als das Chlorhydrin, so wie auch um dieses erstere, bis dahin unbekannte Derivat des Trimethylenalkohols näher kennen zu lernen, wurde zunächst diese Verbindung dargestellt.

Nach mehreren einschlägigen Versuchen erschien mir nachstehendes Verfahren als das geeignetste. 100 Theile Trimethylenalkohol werden mit 70 Theilen einer bei 125—126° herüber destillirten wässerigen Bromwasserstoffsäure vermischt, das so erhaltene Gemenge mit gasförmigem Bromwasserstoff bis zum starken Rauchen der Flüssigkeit gesättigt, und hierauf in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade durch vier bis fünf Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt so lange mit kaltem Wasser versetzt, bis in einer geklärten Probe auf neuerlichen Wasserzusatz keine Trübung mehr stattfindet. Wenn dann nach einiger Zeit die obere, wässerige Schichte sich völlig geklärt hat, so wird sie von der unteren öligen, der Hauptsache nach aus Trimethylenbromür bestehenden Flüssigkeit getrennt. Diese letztere wird zum Zwecke der Gewinnung des darin enthaltenen Bromhydrins mit schwach rauchender wässeriger Bromwasserstoffsäure geschüttelt, die bromwasserstoffsaure Lösung nach dem Abscheiden des ungelöst gebliebenen Trimethylenbromürs mit der vorerwähnten wässerigen Flüssigkeit vermischt und mit Soda neutralisirt. Dabei wird ein Theil des in Lösung gewesenen Bromhydrins als schwach gelbgefärbte ölige Schichte abgeschieden, welche man entweder unter der wässerigen Flüssigkeit herauspipetirt oder in sonstwie geeigneter Weise davon trennt. Die wässerige Lösung, welche ausser Bromnatrium und dem unveränderten Trimethylenalkohol noch eine ansehnliche Menge Bromhydrins enthält, wird jetzt wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen wird nach dem Abdestilliren des Äthers ein nahezu farbloses, jedoch etwas Trimethylenalkohol enthaltendes Bromhydrin erhalten, welches mit dem beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Soda

abgeschiedenen [1] vereinigt und zur Entfernung des unveränderten Trimethylenalkohols mit Wasser gewaschen wird.[2]

Nach dem Waschen ist das Bromhydrin zur Überführung in Cyanhydrin und Oxybuttersäure ohne Weiters verwendbar. Will man es jedoch vollkommen rein erhalten, so wird es entweder durch Chlorcalcium oder längeres Verweilen in einer flachen Schale unter dem Recipienten einer Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet und im luftverdünnten Raume destillirt. Ein unter dem Drucke von 185 Mm. als farblose, ein wenig dickliche Flüssigkeit zwischen 98—112° C. herüberdestillirtes Bromhydrin hatte ein specifisches Gewicht = 1·5374 bei 20° und besass einen dem Trimethylenbromür ähnlichen, jedoch schwächeren Geruch. Zwei Brombestimmungen, von denen die eine 57·50 Proc., die zweite 57·88 Proc. Brom finden liess, sprachen für die Reinheit des Präparates, indem die Theorie 57·55 Proc. Brom verlangt.

Was die Ausbeute an rohem Bromhydrin anbelangt, so war dieselbe beim Einhalten des eingangs erwähnten Verhältnisses im Mittel von zwei Versuchen circa 80 Proc. vom angewandten Trimethylenalkohol, bei einem dritten Versuche, wobei weniger Bromwasserstoff zur Wirkung kam, blieb die Menge des Bromhydrins nahezu dieselbe und nur jene des Trimethylenbromürs erwies sich geringer, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

---

[1] Zuvor überzeugt man sich jedoch an einer kleinen Probe, ob dasselbe frei von Trimethylenbromür ist, in welchem Falle es sich in schwach rauchender Bromwasserstoffsäure vollkommen klar lösen muss. Sollte dies nicht der Fall sein, so müsste es durch Lösen in Bromwasserstoffsäure vom darin unlöslichen Bromür getrennt und aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Soda u. s. w. wieder abgeschieden werden.

[2] Da das Bromhydrin jedoch in Wasser ziemlich löslich ist (1 Theil in circa 6 Theilen Wasser, so darf das Waschen nicht zu weit getrieben werden. Am besten verfährt man in der Weise, dass man das rohe Bromhydrin 3—4mal mit kleinen Mengen (etwa $^1/_4$ vom Gesammtvolum) Wasser durchschüttelt, das zu den folgenden Waschungen bestimmte Wasser genau wiegt und nach dem Durchschütteln und Klären den in Lösung gegangenen Antheil bestimmt. Findet man, dass bei zwei nacheinander erfolgten Waschungen das Mengenverhältniss des in Lösung Gehenden sich nicht mehr ändert, so ist die Waschung als beendet anzusehen.

	Trimethylenalkohol	Wässerige Bromwasserstoffsäure	Aufnahme an gasförmigem BrH
I.	100 Grm.	70 Grm.	90 Grm.
II.	100 „	70 „	110 „
III.	100 „	50 „	65 „

Ausbeute:

	Trimethylenbromür	Direct abgeschiedenes Bromhydrin	Mit Äther extrahirtes Bromhydrin
I.	50 Grm.	48 Grm.	26 Grm.
II.	48 „	61 „	38 „
III.	15 „	35 „	48 „

Trimethylencyanhydrin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Trimethylenbromhydrin mit dem gleichen Gewichtstheile fein zerriebenen Cyankaliums [1] und etwa der siebenfachen Menge 90procentigen Alkohols in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte so lange auf einem Sandbade erhitzt, bis der Retorteninhalt in Folge des ausgeschiedenen Bromkaliums stark zu stossen begann, was etwa nach $1^1/_2$stündigem Sieden der Fall war. Hierauf wurde erkalten gelassen, vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und nachdem dieses letztere mit ein wenig Alkohol gewaschen war, wurde von dem Filtrate der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Da hiebei wieder eine Abscheidung von Bromkalium stattfand, so wurde neuerdings filtrirt, das Filtrat bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und nun der Rest des Alkohols vollends abdestillirt.

Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit erneuten Mengen Äthers mehrere Male ausgeschüttelt und von den vereinten Ätherauszügen der Äther abdestillirt. Als Rückstand blieb hiebei das rohe Cyanhydrin in Form einer gelben Flüssigkeit, welche nach dem vollständigen Abdunsten des Äthers, einen schwachen, den Nitrilen ähnlichen Geruch besass.

---

[1] S. g. 96—98procentiges Cyankalium aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin.

Ein reines Präparat aus diesem rohen Cyanhydrin durch Destillation zu erhalten, gelang nicht. Als dasselbe der Destillation unterworfen wurde, destillirte zwar zwischen 240—280° eine farblose Flüssigkeit herüber, jedoch war deutliche Ammoniakentwicklung bemerkbar. Für eine Stickstoffbestimmung wurde eine bei wiederholter Destillation zwischen 240 — 250° überdestillirte Fraction verwendet, nachdem dieselbe zuvor einige Tage, bis zur Annahme constanten Gewichtes und dem Verschwinden des ammoniakalischen Geruches, neben Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe gestanden hatte.

I. 0·7185 Grm. lieferten 1·5464 Platinsalmiak,

II. 0·317 „ „ 0·661 „

woraus sich für I 13·5 Procent und für II 13·1 Procent N berechnet, während die Theorie 16·47 Proc. N verlangt.

Eine Destillation des Cyanhydrins im luftverdünnten Raume hatte auch keinen besseren Erfolg.

Bei der grossen Leichtigkeit, womit das Cyanhydrin, wie später constatirt wurde, ebenso durch Säuren wie Alkalien zerlegt wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass schon bei der blossen Destillation, in Folge eines geringen Rückhaltes an Wasser, dasselbe theilweise im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\,CN \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CH_2\,O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\,CO \end{array} + NH_3$$

in Ammoniak und das Lacton der Oxybuttersäure zerlegt wird.

Oxybuttersäure.

Zur Überführung in Oxybuttersäure wurde theils rohes, theils destillirtes Cyanhydrin verwendet und die Zerlegung ebensowohl durch Kochen mit einer wässerigen Kalihydratlösung, wie auch durch Erhitzen mit dem doppelten Gewicht rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bewerkstelligt. Es wurde dabei die Erfahrung gemacht, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden das Cyanhydrin durch die Salzsäure merklich zerlegt wird, was an der Ausscheidung einer ansehnlichen Menge Salmiaks erkenntlich war; als darauf die Röhren zur Beendigung der Reaction einige Stunden im Wasserbade

erhitzt worden waren, fand sich in denselben neben dem Salmiak eine ölige, specifisch schwerere Flüssigkeit, welche in einem für die Analyse tauglichen Zustande zwar nicht erhalten werden konnte, von der jedoch constatirt wurde, dass sie durch Erhitzen mit Wasser in Salzsäure und Oxybuttersäure zerfällt. Es macht dies die Annahme wahrscheinlich, dass ein Theil des Cyanhydrins unter dem Einflusse rauchender Salzsäure im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-CN \end{array} + H_2O + 2\,(HCl) = \begin{array}{l} C_1H_2Cl \\ | \\ C_1H_2 \\ | \\ C\,H_2CO.OH \end{array} + NH_4\,Cl$$

in Chlorbuttersäure und Salmiak zerfällt.

In der Folge wurde daher statt rauchender Salzsäure, eine mässig verdünnte Säure zur Anwendung gebracht und aus dem Reactionsproduct die Oxybuttersäure durch Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Vortheilhafter ist es, die Zerlegung des Cyanhydrins durch Kochen mit Kalilauge zu bewerkstelligen. Hiezu wurde das rohe Einwirkungsproduct des Cyankaliums auf Trimethylbromhydrin sowie es nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnen wird, verwendet. Nach etwa dreistündigem Kochen ist keine Ammoniakentwicklung mehr bemerklich. Man neutralisirt alsdann den Kaliüberschuss mit Schwefelsäure und dampft zur Trockene ein. Aus der zerriebenen Salzmasse wird das oxybuttersaure Kali durch Weingeist extrahirt und, nach dem Abdestilliren dieses Letzteren aus dem Rückstande die Oxybuttersäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen.

Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibt die rohe Oxybuttersäure als eine schwach gelbliche syrupartige Flüssigkeit, welche auch nach längerem Verweilen im Exsiccator neben Schwefelsäure nicht krystallinisch wird.

Da ich befürchtete, dass die Oxybuttersäure bei der Destillation sich in ähnlicher Weise wie die homologe Milchsäure zerlegen könnte, so trachtete ich, dieselbe zunächst in ein krystallisirbares Salz umzuwandeln, um dann aus diesem, nach entsprechender Reinigung desselben, die reine Säure wieder in Freiheit setzen zu können. Alle Versuche, aus dieser rohen Säure ein krystallisir-

bares oder sonst zur Reinigung taugliches Salz zu gewinnen, blieben jedoch fruchtlos. Es wurden beispielsweise die Salze des Kaliums, Calciums, Bariums; Bleis, Zinks, Cadmiums, Thalliums Silbers und Mangans dargestellt, alle erwiesen sich jedoch entweder als gummiartige, undeutlich krystallinische, oder gar syrupöse Massen, von denen noch am meisten ansprechend das Baryt-, Zink- und Kalksalz waren. Da jedoch auch diese nicht die Kriterien der Reinheit boten, so wurde aus sämmtlichen Salzen die Säure wieder in Freiheit gesetzt, in der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen werde, daraus einen leichter zu reinigenden Ester zu erhalten.

In dieser Zeit erschien das erste und zweite Heft des Journals für praktische Chemie, worin eine neue Arbeit Saytzeffs „Über das Product der Reduction von Succinylchlorid und über die normale γ-Oxybuttersäure" abgedruckt ist, worin unter Anderm gesagt wird, dass die Oxybuttersäure bei der Destillation leicht in ihr Lacton umwandelbar ist, welches einerseits als constant siedende Flüssigkeit in für die Analyse tauglicher Form erhalten werden kann, während andererseits daraus leicht reine Salze der Oxybuttersäure zu gewinnen seien.

Auf diese Angabe hin wurde ein Theil meiner rohen Säure der Destillation unterworfen, und in der That dabei eine zwischen 202 — 203° destillirende, vollkommen farblose Flüssigkeit erhalten, welche in Wasser löslich, damit jedoch nicht in jedem Verhältnisse mischbar war. Das specifische Gewicht derselben fand ich bei 20° = 1·1302, und zwei Verbrennungen, die ich damit anstellte, gaben mit der theoretischen Zusammensetzung des Butyrolactons ziemlich genau stimmende Zahlen.

I. 0·308 Grm. Substanz gaben im Sauerstoff verbrannt: 0·6205 Grm. CO_2 und 0·20 Grm. H_2O.

II. 0·238 Grm. gaben ebenso 0·484 Grm. CO_2 und 0·1505 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_4H_6O_2$
C..	54·94	55·46	55·81
H..	7·21	7·02	6·97

Die völlige Überführung der Oxybuttersäure in ihr Anhydrid scheint übrigens an gewisse Umstände gebunden zu sein, da in

einem andern Falle eine nahezu bei derselben Temperatur herüber destillirte Flüssigkeit, mit Wasser nach jedem Verhältniss mischbar war, und neben grösserem Wasserstoffgehalt, bei der Verbrennung circa 4 Procent Kohlenstoff weniger finden liess, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

0·2505 Grm. gaben 0·4725 Grm. CO_2 0·191 Grm. H_2O.

Entsprechend: 51·44 Procent C und 8·47 Procent H.

Offenbar war in diesem letzten Falle, bei der Destillation der Oxybuttersäure ein Theil davon unverändert herüberdestillirt.

Zur weiteren Identificirung meiner Oxybuttersäure wurde das Lacton, durch Erhitzen mit reiner Kalkmilch, Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure-Anhydrid und Eindampfen der filtrirten Lösung in das Kalksalz umgewandelt. Dieses wurde nach längerem Stehen im Exsiccator als farblose gummiartige Masse erhalten, welche beim Berühren mit einem Glasstabe krystallinisch zu werden begann, und nach wenigen Stunden der ganzen Masse nach in eine weisse, trockene Krystallmasse umgewandelt war, welche sich leicht zerreiben liess. Dieses Salz zeigte nicht die geringsten Anzeichen von Hygroscopität, wiewohl es in Wasser sehr leicht löslich ist; in Alkohol hingegen ist es nahezu unlöslich.

1·106 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0·251 CaO entsprechend 15·92 Procent Ca, während die Theorie 16·26 Procent verlangt.

Zur Darstellung des Kalisalzes, welches Saytzeff als krystallinisch beschreibt, wurde ein destillirtes Cyanhydrin verwendet. Dieses letztere wurde mit einer Lösung von reinem Kalihydrat gekocht, solange noch Ammoniakentwicklung bemerkbar war, dann wurde Kohlensäure-Anhydrid in die Lösung geleitet, hierauf zur Trockene gebracht und mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde eine syrupöse Flüssigkeit erhalten, welche nach einiger Zeit im Exsiccator krystallinisch wurde, nachdem sie zuvor auf etwa 120° erhitzt worden war. Das so erhaltene Salz liess sich durch Lösen in einer geringen Menge heissen, absoluten Alkohols leicht reinigen, da es aus solcher Lösung beim Abkühlen im Exsiccator herauskrystallisirte.

I. 0·371 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen 0·177 Grm. K_2CO_3.

II. 0·352 Grm. gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrom 0·4605 Grm. CO_2, 0·146 Grm. H_2O und 0·170 K_2CO_3.

Für die Analysen wurde das Salz bei 120° getrocknet.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_4H_7KO_3$
C...	—	33·37	33·75
H...	—	4·60	4·92
K..	26·95	27·30	27·55

Da das Lacton, wenn es etwas Wasser enthält, nach einiger Zeit leicht in die Säure umgewandelt wird, so kann diese Eigenschaft zur Gewinnung reiner Oxybuttersäure benützt werden. Über die Eigenschaften dieser letzteren hat bereits Saytzeff Angaben gemacht; ich habe leider bei den Versuchen, ein krystallisirbares Salz aus meiner rohen Säure darzustellen, viel an Material verloren und konnte demnach ein eigehenderes Studium ihrer Eigenschaften nicht unternehmen. Doch halte ich es ausser allem Zweifel, dass meine Säure mit jener von Saytzeff identisch ist, und die dritte isomere, von der normalen Buttersäure derivirende Oxybuttersäure von der Formel:

$CH_2.OH.CH_2.CH_2.CO_2H$ ist.

Über die Azyline, eine homologe Reihe Stickstoffhältiger Basen.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner.**

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium im Convictgebäude des Prof. E. Lippmann.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Stickoxyd wirkt auf Amine und Amidosäuren derart ein, dass unter Entwicklung von Stickstoff ein Hydroxylderivat des Amins oder der Amidosäure gebildet wird.[1]

Nachdem durch Einwirkung salpetriger Säure auf tertiäre Basen Nitrosoabkömmlinge derselben entstehen, wie die Untersuchungen von Baeyer dargethan haben, so war es immerhin möglich, dass bei der Reaction zwischen Stickoxyd und letzteren, Stickstoff an Stelle des Wasserstoffs, der sich mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, treten könne. Leitet man Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von Dimethyl Anilin (1 Th. Base 2 Th. Alkohol) ein, so färbt sich die Flüssigkeit, unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure, tief roth. Gleichzeitig werden, wenn hinreichend, viel Stickoxyd absorbirt wurde, ziegelrothe Krystalle ausgeschieden, an welcher Bildung der Alkohol unbetheiligt ist, denn diese erfolgt auch bei Anwendung eines anderen Lösungsmittels z. B. Benzol.

In der ersten Mittheilung[2] über diesen Gegenstand wurden diesen „ziegelrothen" Krystallen die Formel $C_9H_{12}N_2$ zugeschrieben, welch' letztere durch dort angeführte Analysen begründet erschien.

---

[1] Cahours Ann. ch. (3 S. Bd. 53, 322).

[2] Berl. Ber. 13, 2136.

Nachdem aber das Studium der Zersetzungsproducte die dort vermuthete Structurformel in Frage stellte, und neuerdings vorgenommene Analysen die Richtigkeit der früheren Resultate bestätigten, (es wurde C 78·2 H 8·0 gefunden), so wurden die Verbrennungen nach einer anderen Methode, nach Kopfer mittelst Platin Asbest vorgenommen. Die Anregung hierzu gab die Beobachtung, dass bei einer correct ausgeführten Analyse dieser Base trotz vorgelegter Kupferbleche (20 Ctm.) nitrose Dämpfe zum Theile unzersetzt in das Chlorcalium Rohr und in die Kalilauge übergehen, so dass der Gehalt an Wasserstoff 1 Procent zu hoch gefunden wurde.

Wir legten nun bei Gelegenheit einer Elementaranalyse mit CuO reines Ätzkali, mittelst BaO bereitet, vor und konnten, nach beendigtem Versuche, mittelst Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure salpetrige Säure nachweisen [1].

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der von Zulkowsky modificirten Methode von Dumas ausgeführt, nur wurde stets eine 10 Zoll lange Schicht gekörntes im Wasserstoffstrom reducirtes Kupfer vorgelegt, da sonst der Stickstoff stickoxydhältig gefunden wurde. Nach der Reduction muss dieses, aus körnigen Oxyd bereitete Kupfer stundenlang in einer Kohlensäure Athmosphäre ausgeglüht werden. Kupfer von solcher Beschaffenheit kann dann viel länger benützt werden, als dies bei Verwendung von Blechen der Fall ist.

Wir nennen Azyline stickstoffhältige Verbindungen, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf Basen, wo die Gruppe $=N-N=$ als vierwerthig, in den Benzolkern eingetreten ist, während die Azoverbindungen durch die zweiwerthige Gruppe $-N=N-$ charakterisirt sind.

Bisher wurden nur tertiäre Azyline der aromatischen Reihe dargestellt, ob nun solche der Fettsäure Reihe darstellbar sind, ob diese Reaction auch bei secundären Aminen anwendbar erscheint, soll unsern weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die so erhaltenen Verbindungen sind rothe, krystallinische in Wasser unlösliche, in Salzsäure mit schön purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösliche Farbstoffe. Bei Zusatz

[1] Frankland. Lieb. Ann. 99.

von viel Wasser wird aus letzteren Lösungsmittel der rothe Farbstoff amorph ausgefällt. Aus Benzol, Alkohol kann man durch Umkrystallisiren Individuen von ziemlicher Grösse erhalten. Benzotrichlorid, Benzoylchlorid bewirken wie Essigsäure Grünfärbung.

Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen steigen mit fallendem Molekulargewicht, so dass das erste Glied der Reihe, das Dimethyl-Anilin-Azylin, den höchsten Schmelzpunkt der Reihe 266° C. zeigt. Ausnahme hievon bildet die Propylverbindung, welche niedriger schmilzt als die Butyl- und Amylverbindungen.

Mit den Chloriden von Platin, Gold, Eisen, Zink, Kobalt etc. gelang es eine Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche durch Farbe, Glanz der Cantharidenflügeldecken ausgezeichnet sind. In neutraler Lösung sind dieselben unbeständig, in salzsaurer hingegen haltbar.

Mit Zinnchlorur erhält man farblose, unbeständige Hydroverbindungen, ebenso wirkt rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Die Platinsalze dieser wasserstoffreicheren Verbindungen sind dagegen krystallisirbar. Durch Mineralsäuren werden die Azyline mehr oder weniger leicht zersetzt und zwar, wie es scheint, unter Austritt von Ammoniak, auf welche Veränderungen wir zurückkommen werden.

Mit Pikrinsäure erhält man eine Reihe schwer löslicher krystallinischer Pikrate.

Die Halogene Brom Jod wirken sehr leicht substituirend ein, die so erhaltenen Abkömmlinge zeichnen sich, wie ihre Platinsalze, durch besonderes Krystallisationsvermögen, Glanz etc. aus.

Die Alkyljodide, wie z. B. Jodmethyl verbinden sich schon bei 100° C. zu Ammoniumverbindungen, deren Platinsalze noch näher untersucht werden sollen. Endlich werden bei Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoverbindungen gebildet, welche mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Farbenreaction lebhaft zeigen, wodurch der tertiäre Charakter dieser Verbindungen an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

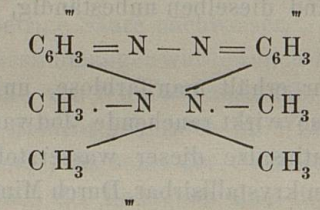
Dimethyl-Anilin-Azylin.

Dies erste Glied der Reihe wurde schon früher[1] als ziegelrothe Nadeln beschrieben. Ihre Bildung erfolgt nach 14tägigem Einleiten von Stickoxyd in die alkoholische Lösung des Dimethyl-Anilins. Fährt man mit dem Einleiten fort, so bilden sich Tetramethyldiphenyldramin und ein blauer Farbstoff,[2] Verbindungen, deren Struktur noch genauer festgesetzt werden soll.

Die Bildung des Dimethyl—Anilin—Azilins erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,C_8H_{11}N + 2\,NO = 2\,H_2O + C_{16}H_{18}N_4$$

Die Structur-Formel dieser wie der folgenden Verbindungen wäre demnach:



oder allgemein $R_2N - C_6H_3 = N - N = C_6H_3 - NR_2$, wo *R* irgend einen Alkylrest bedeutet.

Die Analysen der aus Benzol umkrystallisirten bei 266° schmelzenden Verbindung gaben folgende Werthe:

I. 0·2223 Grm. gaben nach Kopfer mit Platinasbest verbrannt 0·5853 Grm. Kohlensäure und 0·1341 Grm. Wasser.

II. 0·1627 Grm. gaben 0·4303 Grm. Kohlensäure und 0·1004 Grm. Wasser.

III. 0·1723 Grm. gaben 0·4521 Grm. Kohlensäure und 0·1071 Grm. Wasser.

IV. 0·2101 Grm. gaben 40 CC. Stickstoff bei 24° C. und 748 Mm.

V. 0·1609 Grm. gaben bei 22° C. 746 Mm. 30·5 C C. Stickstoff.

---

[1] l. c.

[2] ebendaselbst.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4$
C	71·8	72·1	71·56	—	—	72·18
H	6·7	7·8	6·8	—	—	6·76
N	—	—	—	21·0	21·1	21·0

Oxydation.

Mit abgewogenen Mengen Kaliumpermanganat in der Kälte vorsichtig oxydirt, erhielt man Kohlensäure und Oxalsäure, welche letztere durch ihr Kalk wie Silbersalz identificirt wurde. Nachdem wir durch die Untersuchungen von Wallach und Claisen[1] wissen, dass Dimethyl-Anilin die gleichen Producte liefert, dass die Kohlensäure von den Methylresten, die Oxalsäure von der Phenylgruppe herrührt, so gewinnt hierdurch die oben angeführte Formel an Wahrscheinlichkeit.

Picrat. Dasselbe wird erhalten, wenn man eine Lösung der Base in Benzol mit einer gleichen von Pikrinsäure versetzt und den herausgefallenen Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Laubgrüne glänzende Nadeln, die an Stelle von Krystallwasser Alkohol enthalten. Dieser letztere kann durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden, wenn man das Salz mit wässriger Kalilauge versetzt, den Alkohol abdestillirt.

I. 0·2204 Grm. gaben mit Platin-Asbest verbrannt 0·4277 Grm. Kohlensäure und 0·102 Grm. Wasser.

II. 0·1613 Grm. gaben 0·314 Grm. Kohlensäure und 0·0769 Grm. Wasser.

III. 0·150 Grm. gaben bei 21° C. 749 Mm. 24 CC. Stickstoff.

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4+C_6H_3(NO_2)_3O+C_2H_6O$
C...	52·82	53·08	—	53·2
H...	5·14	5·29	—	5·1
N...	—	—	18·23	18·1

Das Salz wird bereits bei 100° C. zersetzt

[1] Ber. 8, 1237.

Diaethyl-Anilin-Azylin.

Das hierbei verwendete Diaethyl-Anilin, welches nach der Methode von A. W. Hofmann aus Bromaethyl und Anilin dargestellt war, zeigte einen constanten Siedepunkt von 212—13° C. Bei Anwendung von 50 Grm. dieser Base erfolgt die Azylinbildung nach 6 Tagen und gewann man 50% der theoretischen Ausbeute eines schon ziemlich reinen Productes, welches zur vollständigen Reinigung in Chloroform gelöst mit Äther gefällt wurde. Es zeigt dann den Schmelzpunkt von 170° C.

Rothe Nadeln in Chloroform zerfliesslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich.

I. 0·189 Grm. gaben 0·5159 Grm. Kohlensäure und 0·1462 Grm. Wasser.

II. 0·2052 Grm. gaben 0·5615 Kohlensäure.[1]

III. 0·1797 Grm. gaben bei 24° C. und 749 Mm. 28 CC. Stickstoff.

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4$
C...	74·44	74·62	—	74·53
H...	8·5	—	—	8·07
N...	—	—	17·1	17·39

Picrat. Gelbe Nadeln in Alkohol-Wasser sehr schwer löslich.

0·252 Grm. Wasser gaben 0·4553 Grm. Kohlensäure und 0·878 Grm. Wasser.

		Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4+2\,C_6H_3(NO_2)_3O$
C...	49·26	49·21
H...	3·87	4·1
N...	—	—

[1] Die Wasserbestimmung ging verloren.

Dipropyl-Anilin-Azylin.

Das zur Bereitung des Dipropyl-Anilins sehr geeignete Propyljodid wurde aus normalem Propylalkohol mittelst Jod und Phosphor dargestellt.

Den Alkohol bezogen wir in ausgezeichneter Reinheit von Kahlbaum in Berlin. Er zeigte einen constanten Siedepunkt von 98° C. Das hieraus dargestellte Jodid siedet bei 102—104° C. (Linnemann). Dipropyl-Anilin siedet bei 240—42° C. und gab ein krystallinisches gelbes Platindoppelsalz, welches durch Wasser zersetzt wird.

0·4117 Grm. Platindoppelsalz gaben geglüht 0·1034 Grm. Platin.

		Berechnet für $[C_{12}H_{19}NHCl]_2+PtCl_4$
Pt[1]	25·14	25·46

Das Dipropyl-Anilin-Azylin krystallisirt aus heissem Alkohol in grösseren Individuen. Dasselbe schmilzt beim 90° C.

Prof. Dr. Schrauf war so freundlich mir über die krystallographische Bestimmung der Krystalle Folgendes mitzutheilen:

Monosymmetrisches Krystallsystem

$$\eta = 94°18' \quad a : b : c = 1 : 0·629 : 0·913$$
$$\infty P = 64°18'$$

Die wichtigsten Flächen sind:

Orthodoma d
$\bar{1}01$

Orthopinacoid α
100

Prisma m
110

Basis c
001

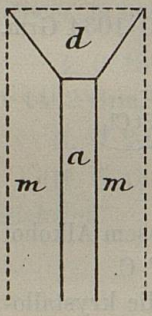
[1] Pt = 194·4.

Diese wechseln ungemein in ihrem relativen Grössenverhältniss

$$a : c = 100 : 001 = 85°42'$$
$$a : m = 100 : 110 = 57°51'$$
$$a : d = \bar{1}00 : \bar{1}10 = 49°58'$$
$$m : d = \bar{1}01 : \bar{1}10 = 70° 4'$$

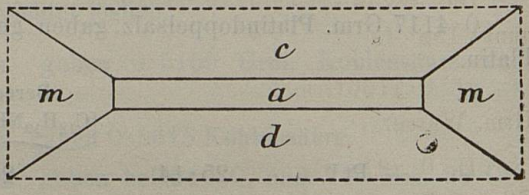
Rohe Skizze der Formen.

Fig. 1.



Durchsichtige Tafeln lichtbraun od. kleine Individuen und dünn.

Fig. 2.



Undurchsichtig, roth bröckliche, zerfallende, mürbe grössere Krystalle.

Bei der Analyse dieses Azylins ergaben:

I. 0·2143 Grm. 0·5944 Grm. Kohlensäure und 0·1717 Grm. Wasser.

II. 0·1819 Grm. 0·5105 Grm. Kohlensäure und 0·1656 Grm. Wasser.[1]

III. 0·2805 Grm. gaben bei 25° C. 744 Mm. 39 CC. Stickstoff.

IV. 0·234 Grm. gaben bei 18° C. 745 Mm. 31·5 CC. Stickstoff.

---

[1] Das Bleichromat, womit die Substanz im Schiffchen gemengt wurde, enthielt etwas Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{24}H_{34}N_4$
C.....	75·64	76·5	—	—	76·19
H.....	8·9	10·11	—	—	9·0
N.....	—	—	15·15	15·2	14·81

Dibutyl-Anilin-Azylin.

Dibutyl-Anilin wurde nach Studer aus Anilin-Brombutyl und Butylalkohol dargestellt.

Das Azylin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 158° C.

I. 0·1196 Grm. gaben 0·339 Grm. Kohlensäure und 0·1045 Grm. Wasser.

II. 0·2278 Grm. gaben bei 28° C. 752 Mm. 28·5 CC. Stickstoff.

	I.	II.	Berechnet für $C_{28}H_{42}N_4$
C...	77·30	—	77·42
H...	9·7	—	9·67
N...	—	13.4	12·9

Diamyl-Anilin-Azylin.

Rothe in heissen Alkohol lösliche Spiesse, die den Schmelzpunkt 115° C. zeigen. Dieselben lösen sich in concentrirter Salzsäure, werden aber beim Kochen zersetzt.

I. 0·1858 Grm. gaben 0·5304 Grm. Kohlensäure und 0·167 Grm. Wasser.

II. 0·1673 Grm. gaben 0·48 Grm. Kohlensäure und 0·159 Grm. Wasser.

III. 0·1733 Grm. gaben 0·4981 Grm. Kohlensäure und 0·1672 Grm. Wasser.

IV. 0·1589 Grm. gaben bei 26° C. und 745 Mm. 17·5 CC. Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{32}H_{50}N_4$
C...	77·97	78·28	78·15	—	78·36
H...	10·0	10·6	10·6	—	10·2
N...	—	—	—	12·0	11·43

Die Verallgemeinerung dieser Reaction, sowie das Studium der Zersetzungsproducte soll den Gegenstand der nächsten Mittheilung bilden.

Über den Nachweis von Jodoform, Naphtol und Chloroform in thierischen Flüssigkeiten und Organen.[1]

Von Dr. **Sigmund Lustgarten,**
Assistent am Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien.

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1882.)

Da das Chloroform seit langer Zeit, das Jodoform und Naphtol seit kurzem dem Arzneischatze angehören und häufig dem menschlichen Körper einverleibt werden, so habe ich mich, in Anbetracht dessen, dass nicht selten die Aufgabe ihres Nachweises in thierischen Flüssigkeiten und Organen gestellt wird, mit der Methode desselben, unter Zuhilfenahme neuer Reactionen beschäftigt und bin zu folgenden Resultaten gekommen.

I. Jodoform.

Zur Erkennung des Jodoforms dienten bis jetzt zwei ihm charakteristische Eigenschaften: erstens sein Geruch, und zweitens die ihm eigenthümlichen sechsstrahligen Sternen ähnlichen Krystalle.

Was ersteren betrifft, so ist derselbe in der That so charakteristisch und penetrant, dass man auf diese Weise, die Abwesenheit anderer Riechstoffe vorausgesetzt, so minimale Spuren, wie es kaum auf andere Art möglich ist, erkennen kann. Die hiezu nöthige Bedingung, das vollständige Fehlen seinen Geruch störender oder deckender Substanzen ist aber nicht immer zu erfüllen, speciell nicht, wenn es sich, wie ich es zu thun beabsichtigte, um

[1] Diese Abhandlung ist schon im Maihefte der Sitzungsberichte erschienen, war auch für das entsprechende fünfte Heft der Monatshefte bestimmt, ist aber durch ein Versehen aus demselben weggeblieben.

den Nachweis von Jodoform in thierischen Flüssigkeiten und Organen, wie Harn, Blut, Gehirn etc., handelt. Man bekommt in diesen Fällen immer sehr unangenehm durchdringend riechende Destillate, die die Erkennung selbst beträchtlicher Mengen Jodoform durch den Geruch vollständig unmöglich machen.

Verlässlicher, aber auch nicht sicher, ist der mikroskopische Nachweis von Jodoformkrystallen, denn unter nicht näher gekannten Umständen, unter Anderem häufig beim Verdampfen der ätherischen Ausschüttelungen der jodoformhältigen Destillate, wird die typische Krystallisation des Jodoforms gehindert, und man findet in diesen Fällen statt der hübschen Sterne theils amorphe, theils undeutlich krystallinische Massen, die nicht mit Sicherheit als Jodoform angesprochen werden können.

In Folgendem soll nun über eine neue Jodoformreaction berichtet werden.

Trägt man nämlich zu einer auf dem Wasserbade oder im Paraffinbade bei 120° C. erhitzten Lösung von 20 Grm. Phenol und 40 Grm. Ätznatron in 70 CC. Wasser Jodoform in kleinen Mengen ein, so tritt sehr bald Rothfärbung der Flüssigkeit ein und das eingebrachte Jodoform verschwindet. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis circa 60 Grm. Jodoform verbraucht sind, was einige Tage dauert, etwas kürzere Zeit, wenn im Paraffinbade erhitzt wird, säuert dann den Kolbeninhalt mit Salzsäure stark an und destillirt mit Wasserdämpfen. Es gehen überschüssiges Phenol und wahrscheinlich salicylige Säure und Paroxybenzaldehyd über. Im Kolben bleibt ein in der Wärme weiches, schwarzbraunes, nach dem Erkalten sprödes, rothbraunes Harz zurück, das sich nicht in kaltem, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol mit gelblicher und in Alkalien mit schön carminrother Farbe löst, welche letztere durch einen geringen Überschuss von Säure sogleich verschwindet, um beim Abstumpfen derselben mit einem Alkali wieder zum Vorschein zu kommen. Die alkalische Lösung wird durch Ferridcyankalium tief dunkelroth gefärbt. Ich habe dieses Reactionsproduct, da es sich mir nur um die Anwendung dieser Reaction zum Nachweise von Jodoform handelte nicht näher untersucht; es dürfte aber, da der Vorgang analog der Einwirkung von Phenolalkali auf Chloroform ist,

keinem Zweifel unterliegen, dass dasselbe aus Rosolsäure und ihr nahestehenden Körpern besteht.

Die Einwirkung von Chloroform auf Phenolalkali hat zuerst Guareschi[1] beobachtet und dasselbe zum Nachweise von Phenol angegeben, nicht ganz mit Recht, denn Resorcin gibt unter denselben Bedingungen wie Phenol dieselbe Reaction. Später haben bekanntlich Reimer und Thiemann[2] diesen Vorgang zur Methode für die Darstellung von Rosolsäure und aromatischen Aldehyden erhoben. Von ihnen rühren auch die oben angegebenen Mengenverhältnisse von Phenol, Ätznatron und Wasser her.

Um die Reaction im Kleinen auszuführen, bringt man auf den Boden einer kurzen Reagenzröhre etwas Phenolalkali, nur sehr wenig, weil Phenolalkali beim Erwärmen sich bräunt und dadurch eine später auftretende geringe Rothfärbung nicht deutlich erkannt werden könnte, fügt 1—3 Tropfen einer alkoholischen Jodoformlösung zu und erwärmt vorsichtig über einer kleinen Flamme. Nach wenigen Secunden tritt am Boden der Eprouvette ein rother Beschlag auf, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit carminrother Farbe löst.

Es ist für die Empfindlichkeit der Reaction von Wichtigkeit, obige Vorschriften genau einzuhalten. Der Grund für die geringe Menge des anzuwendenden Phenolalkali ist bereits angegeben. Wendet man anderseits eine beträchtliche Menge alkoholischer Jodoformlösung an, so dauert das Vertreiben des Alkohols, das nöthig ist, damit die erforderliche Temperatur eintrete, so lange, dass ein verhältnissmässig grosser Theil des Jodoforms sich zu verflüchtigen Gelegenheit hat. Aus letzterem Grunde erweist sich auch das Erwärmen im Wasserbade für unzweckmässig, da dabei die Erwärmung zu langsam fortschreitet. Wird dagegen die Reaction in der oben angegebenen Weise vorgenommen, so lässt sie an Empfindlichkeit kaum etwas zu wünschen übrig, so zwar, dass die Menge Jodoform, die in einem Tropfen einer einprocentigen alkoholischen Lösung enthalten ist, circa 0·2—0·3 Milligramme, noch eine intensive Rothfärbung hervorbringt. Wird Äther zur Lösung

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1872. 1055. Corresp.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876. 824. u. 1768.

des Jodoforms angewendet, so büsst die Reaction an Empfindlichkeit ein.

Da es von vornherein nicht unmöglich erschien, dass Jodoform, das in der letzten Zeit in der medicinischen und chirurgischen Praxis häufig angewendet wird, analog dem Chloroform im Blute und Harne erscheine, so habe ich die Bedingungen des Nachweises desselben in diesen Flüssigkeiten einer Untersuchung unterzogen.

Was den Harn betrifft, so wurde derselbe, nachdem er mit einer bestimmten Menge Jodoform in ätherischer Lösung versetzt worden war, ohne weiteren Zusatz mit Wasserdämpfen überdestillirt, bis circa 50 CC. übergegangen waren, was bei den angewendeten geringen Jodoformmengen vollkommen genügt. Nachdem noch das Kühlrohr nachgewaschen worden war, wurde das neutral reagirende Destillat mit etwas Kalilauge versetzt und in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde in einer Glasschale bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockene gebracht, der Rückstand mit wenigen Tropfen absoluten Alkohols gelöst und mit dieser Lösung die Reaction vorgenommen. Es gelingt auf diese Weise leicht, 2 bis 3 Milligramme Jodoform in einer beliebig grossen Harnmenge nachzuweisen. Das Versetzen des Destillats mit Kalilauge ist unerlässlich, denn es scheint dadurch einer oder mehreren die Reaction störenden Substanzen der Übergang in den Äther unmöglich gemacht zu werden. Habe ich es unterlassen oder das Destillat angesäuert, so gelang es mir nie eine deutliche Reaction zu erhalten.

Um Jodoform im Blute nachzuweisen, wurde dasselbe, nachdem es mit dem zweifachen Volumen Wassers verdünnt worden war, mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Der Zusatz von Kalilauge wurde vorgenommen, um die Gerinnung des Blutes hintanzuhalten, denn es hatte sich herausgestellt, dass aus vollständig oder unvollständig coagulirendem Blute, letzteres nach dem Versetzen desselben mit kohlensaurem Natron, die übergegangene Jodoformmenge beträchtlich geringer als die zugesetzte war, offenbar dadurch, dass dasselbe theilweise durch die Eiweisscoagula eingeschlossen und am Sublimiren gehindert wurde. Das Destillat wurde wie oben behandelt, nur

mit dem Unterschiede, dass die ätherische Ausschüttelung, nach dem Ablassen der alkalischen wässerigen Lösung, noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, um mitübergegangene Aminbasen in derselben zu fixiren. Die untere Grenze der auf diese Weise im Blute nachweisbaren Jodoformmenge beträgt 4—5 Milligramme.

Bei dieser Gelegenheit will ich erwähnen, dass ich sowohl im Harne von mit Jodoform behandelten Menschen, von denen einzelne die Erscheinungen hochgradiger Jodoformintoxication darboten, als auch im Blute von durch Einbringung von Jodoform in die Bauchhöhle vergifteter, aber noch lebender Hunde, letzteres gelegentlich einer von Herrn Docenten Dr. Mikulicz und mir gemeinschaftlich begonnenen Arbeit über Jodoformintoxication, nach Jodoform gesucht habe, aber immer mit negativem Erfolg.

Bei Anstellung der Reaction kann das Phenol, und zwar ohne ihrer Empfindlichkeit Eintrag zu thun, durch Resorcin ersetzt werden, dagegen nicht durch die Isomeren desselben, Hydrochinon und Brenzcatechin. Letzteres Factum ist, wenn man ferner bedenkt, dass Barth und Schreder[1] das Entstehen von Resorcin beim Schmelzen von Phenol mit Natron nachgewiesen haben, sehr merkwürdig, und dürfte die nähere Untersuchung desselben weitere Aufschlüsse über die Constitution der als Phenolalkali und Chloroform dargestellten Rosolsäuren ergeben. Was die aus Rosanilinen dargestellten betrifft, so ist in ihnen, da für Rosaniline nach E. und O. Fischer die Parastellung einer NH_2-Gruppe in Bezug auf CH_3 statthat, auch das Vorhandensein einer Parastellung anzunehmen.

Das Verhalten von Resorcin zu Chloro- und Jodoform bei Gegenwart von Alkali ist auch für den Fall, als man sich zum Nachweise von Phenol der Guareschi'schen[2] Reaction bedienen wollte, zur Kenntniss zu nehmen.

Weitere Versuche, statt des Phenols andere Körper aus der aromatischen Reihe, wie Pyrrogallussäure, Salicyl-Benzoë-Paraoxybenzoësäure in die Reaction einzuführen, haben, wie grösstentheils vorherzusehen war, zu keinem Resultate geführt.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 420.

[2] L. c.

Ob Bromo- und Nitroform im vorliegenden Falle Chloro- und Jodoform vertreten können, habe ich nicht untersucht, obwohl es durch Analogie sehr wahrscheinlich ist.

II. Naphtol.

Löst man α- oder β-Naphtol in starker Kalilauge, setzt zur Lösung Chloroform und erwärmt auf circa 50° C., so erhält man eine prächtig berlinerblaue Flüssigkeit, deren Farbe aber leider nicht beständig ist, indem sie schon beim Stehen an der Luft in blaugrün, grün, grünbraun und endlich in braun übergeht. Die Zeit, die dies braucht, schwankt bei gewöhnlicher Temperatur, je nach der Menge des angewandten Naphtols und Chloroforms von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden, in der Wärme vollzieht es sich immer in sehr kurzer Zeit, ebenso bei der Anwendung selbst sehr gelinder Oxydations- und Reductionsmittel. Mit Säuren gibt die blaue Lösung einen ziegelrothen Niederschlag. Bereits nachdem ich im Besitze obiger Reaction war, berichteten Rousseau[1] und Kauffmann[2] über durch eben dieselbe erhaltene Producte, einen zweisäuerigen Alkohol und β-Naphtolaldehyd, was mich veranlasste, meine Versuche, die hiebei entstehenden Körper zu isoliren, aufzugeben. Sowohl Rousseau als auch Kauffmann haben das Auftreten der blauen Farbe beobachtet, aber demselben keine weitere Beachtung geschenkt, während gerade dieses als sehr empfindliche Reaction auf Naphtol und Chloroform zu benützen ist. Schon ein Paar Zehntel Milligramme Naphtol geben auf einem Uhrglas in etwas concentrirter Kalilauge gelöst, gelinde erwärmt und mit einem Tropfen Chloroform versetzt eine deutliche berlinerblaue Färbung. Das Chloroform kann in diesem Falle zweckmässig durch einige Chlorohydratkrystalle ersetzt werden, indem das sich aus denselben bildende Chloroform sich in Form sehr kleiner Tröpfchen ausscheidet und in Folge dessen eine verhältnissmässig grosse Oberfläche der Einwirkung darbietet.

Zum Nachweise von Naphtol im Harne dürfte diese Reaction schon insoferne willkommen sein, als man ohne sie dasselbe aus

---

[1] Compt rend. XCIV. 133.

[2] Ber. d. deutsch chem. Ges. 1882. 804.

dem Harne darstellen, durch Umkrystallisiren reinigen und eine Schmelzpunktbestimmung machen muss, was die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen Naphtols voraussetzt und ausserdem viel zeitraubender ist.

Zum Zwecke des Nachweises wurde der Harn nach Zusatz einer bestimmten Menge β-Naphtol mit Salzsäure stark angesäuert und ungefähr die Hälfte derselben mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt, der Rückstand in Kalilauge gelöst und die Reaction in obiger Weise angestellt. Da die alkalische Lösung immer bräunlich gefärbt ist, so ist mitunter die auftretende Farbe mehr grün. Ganz ähnlich verfährt man beim Nachweise des Naphtols im Retortenrückstand, nur mit dem Unterschied, dass man, da in den Äther viel Farbstoff übergeht, der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung früher entfärbt werden muss. Dies geschieht am besten, indem man denselben in Alkohol löst, mit wenig Thierkohle versetzt, gelinde erwärmt und filtrirt, das Filtrat zur Trockene bringt und dann wie oben verfährt. Obwohl Thierkohle die alkoholische Lösung besser in der Kälte entfärbt, so ist doch das Erwärmen zu empfehlen, weil sonst, wie ich beobachtet habe, bei Anwesenheit nur geringer Mengen Naphtol, einem dasselbe, dadurch, dass es von der Thierkohle vollständig zurückgehalten wird, vollständig entgehen könnte.

Nach der auf diese Weise vorgenommenen Entfärbung gelingt die Reaction in der Regel sehr schön, und ich würde erstere desshalb auch bei der Untersuchung des Destillates empfehlen. Es scheint, dass durch die Thierkohle ausser Farbstoffen noch gewisse, die Reaction störende Körper, wie Phenol und Kresol, die normaler Weise immer in geringer Menge im Harne erscheinen, zurückgehalten werden.

Der Zusatz von Naphtol zum Harne geschah in Form von naphtolschwefelsaurem Kali. Die in demselben noch nachgewiesene Menge Naphtol beträgt 0·016 Grm., entsprechend 0·032 Grm. naphtolschwefelsaurem Kali, was vollständig genügt, da Naphtol, wie J. Mauthner[1] gezeigt hat, sehr schnell resorbirt

[1] Medic. Jahrb. 1881. pag. 203.

wird und schon nach wenigen Stunden die Menge der Ätherschwefelsäuren im Harne beträchtlich steigert.

Auch mit Harnen von Leuten, denen auf der Klinik des Herrn Professor Kaposi Naphtol auf die Haut applicirt worden war, wurden Versuche mit befriedigendem Erfolg angestellt.

III. Chloroform.

Es ist klar, dass die auftretende Blaufärbung beim Aufeinanderwirken von Naphtol, Alkali und Chloroform auch zum Nachweise des letzteren dienen kann. Als ich wenige Cubikcentimeter des Destillates eines Gehirnes, das von einem in der Chloroformnarcose verstorbenen Menschen herrührte, mit einer gelinde erwärmten Lösung von Naphtol in Kalilauge zusammenbrachte, so trat eine sehr gut wahrnehmbare Blaufärbung der Flüssigkeit ein, die bald verschwand, um auf neuerlichen Zusatz von Destillat wieder vorübergehend zu erscheinen. Die Anwesenheit von Chloroform war in diesem Falle durch andere Reactionen ganz sichergestellt worden.

Notiz über mechanische Scheidung von Mineralien.

Von L. Pebal.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. October 1882.)

Eine Abhandlung von C. Doelter „über die Einwirkung des Elektromagneten auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben" (Monatshefte für Chemie 1882, 139), gab mir Anlass, die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf ein Scheidungsverfahren zu lenken, welches darin besteht, anstatt des trockenen Mineralpulvers, wie Fouqué und nach ihm Doelter wollen, dasselbe in Wasser suspendirt der Einwirkung des Elektromagneten zu unterwerfen.[1]

Als ich in der betreffenden kurzen Notiz auch des Umstandes gedachte, dass dieses Verfahren schon vor Fouqué in meinem Laboratorium probeweise angewendet worden sei, lag es mir durchaus ferne, der Sache eine besondere Wichtigkeit beilegen oder wohl gar einen Prioritätsstreit provociren zu wollen, wie Herr Doelter in einer weiteren Abhandlung (Monatsh. f. Chem. 1882, 411) meint.

Wenn ich trotzdem auf diesen Gegenstand noch einmal zurückkomme, so geschieht dies nur, um mich gegen Missverständnisse zu verwahren.

Handelt es sich bloss darum, aus grobkörnigem Gesteinspulver die verschiedenartigen Körner zum Zwecke der Bestimmung der Mineralien zu sondern, so mag es allerdings gleichgültig sein, ob man dieselben trocken oder unter Wasser der Einwirkung des Elektromagneten unterwirft. Beabsichtigt man jedoch eine möglichst vollständige (quantitative) Scheidung der magnetischen von den diamagnetischen Bestandtheilen eines feinen Gesteinspulvers, dessen Anwendung Herr Doelter in diesem Falle selbst für nothwendig erklärt (Monatshefte 1882, 156), so dürfte mein Vor-

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. März 1882.

schlag einer sorgfältigeren Prüfung nicht unwerth sein.[1] Herr Doelter erklärt aber meinen Verschlag überhaupt für nicht geeignet „wegen der Verluste, welche nothwendigerweise viel grösser seien als bei trockenem Pulver“ und „weil sich die einzelnen Körnchen zu Klumpen zusammenballen, wenn man feines Pulver in Wasser behandelt.“

Ich gestehe, dass mir der letztere Übelstand bei den allerdings wenigen Versuchen, welche ich angestellt habe, nicht aufgefallen ist.

Sollte hier Herr Doelter jene Klumpen meinen, welche sich in Folge von Lufteinschlüssen bilden, wenn man feines Pulver in Wasser wirft oder mit Wasser übergiesst, so lassen sich diese leicht vermeiden, wenn man das Pulver von einer Stelle aus langsam Wasser, oder — wenn es von Wasser schwer benetzt werden sollte — Weingeist aufsaugen lässt und dann erst mit Wasser anrührt.

Das weitere Verfahren denke ich mir etwa folgendermassen: Man beschickt mehrere nicht zu grosse Bechergläser mit destillirtem Wasser, bringt in das erste derselben das vorher angefeuchtete Gesteinspulver, senkt in dieses ein Ende des mit einer Drahtspule umgebenen Eisenstabes und schliesst, während man das Wasser lebhaft bewegt, den Strom. Dann taucht man den Elektromagnet in das zweite Glas, unterbricht den Strom und wiederholt dieses Verfahren so lange, als der Magnet im ersten Glase noch Theilchen anzieht. Sind so alle magnetischen Theilchen in das zweite Glas gebracht, so verfährt man genau so wie vorher mit dem zweiten und dritten, dann mit dem dritten und vierten Glase u. s. f., bis endlich der Magnetstab im vorletzten Glase keinen Rückstand mehr hinterlässt und sammelt schliesslich den Inhalt des letzten Glases auf einem, den Inhalt aller übrigen Gläser auf

[1] Eine exacte Trennung der magnetischen Bestandtheile von einander dürfte wohl überhaupt, trotz der anerkennenswerthen Mühe, welche Herr Doelter zur Ausbildung der Methode aufgewendet hat, kaum zu erreichen sein, ausgenommen vielleicht in dem Falle, dass der Magnetismus der zu trennenden Mineralien sehr verschieden wäre. Und selbst dann, wenn das in gewissen Fällen gelänge, würde man einer Methode, welche die Herstellung eines gleichförmigen Kornes mit einem Siebe zur Voraussetzung hat, immer die Einwendung entgegenhalten müssen, dass die Zusammensetzung des durch Siebe sortirten Materials sehr verschieden sein könne von der des ursprünglichen Gesteins.

einem zweiten Filter. Verfährt man in dieser Weise mit einiger Sorgfalt, so werden auch Substanzverluste leicht vermieden werden.

Allerdings darf hierbei noch ein Umstand nicht übersehen werden, nämlich das bekannte Verhalten diamagnetischer fester Körper in diamagnetischen Flüssigkeiten, wonach die Abstossung in Anziehung übergeht, wenn der Diamagnetismus der Flüssigkeit stärker ist, als der des festen Körpers.

Aus diesen und anderen Gründen sind gewiss noch zahlreiche Versuche und Messungen nothwendig, und gerade desshalb fand ich mich veranlasst, auf bessere Methoden zur Untersuchung des Magnetismus und Diamagnetismus von Mineralien unter dem Einfluss von Elektromagneten hinzuweisen, als diejenige Methode ist, welche zu diesem Zwecke Herr Doelter angewendet hat.[1]

Der Umstand, dass Plücker (Pogg. Ann. 74, 321) seine Messungen nicht zum Zwecke der Scheidung von Mineralien angestellt hat, hindert auch gewiss nicht die Anwendung seiner Methode zur Aufstellung einer Skala im Sinne Doelters. Exacte Messungen hätten aber, bei kaum grösserem Aufwand an Mühe, auch einen physikalischen Werth gehabt.

Die Behauptung, dass Doelter's Versuche „unnütz" gewesen seien, wird man in meiner Notiz vergebens suchen.

---

[1] Eine Methode, bei welcher sich die zur Erlangung vergleichbarer Resultate nothwendigen Bedingungen kaum herstellen lassen, wie in dem gegebenen Falle beispielsweise die eines ganz gleichförmigen Kornes und wo das Gewicht weniger Körner jedenfalls einen bedeutenden Bruchtheil des Gesammtgewichtes aller vom Magnet angezogenen Körner ausmacht, kann doch nur als eine sehr rohe bezeichnet werden.

Über neue Körper aus dem Steinkohlentheer, α-β-γ-Isomeren des Pyrocressol.

Von Prof. Dr. **H. Schwarz** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. October 1882.)

Bei den so zahlreichen Untersuchungen, denen der Steinkohlentheer unterworfen wurde, sollte man es kaum für möglich halten, demselben noch neue Körper abzugewinnen. Einer meiner ausgezeichnetsten Schüler, Herr Smerzlikar, derzeit chemischer Leiter der grossen Theerdestillations- und Schwellenimpregnations-Anstalt der Gebrüder Rütgers in Angern bei Wien, sandte mir indessen vor einiger Zeit ein butterartiges Destillat, welches bei der Rectification der dort in grosser Menge und vorzüglichen Reinheit dargestellten Carbolsäure in den letzten Perioden der Destillation übergeht.

Er begleitete diese Sendung mit nachfolgender Erläuterung, welche ich im Wortlaute einschalte, indem dadurch die Entstehungsart am besten charakterisirt erscheint.

„In unseren Carbolsäure enthaltenden Ölen haben wir 30 bis 35% saure Öle.

Wollte man diesen die Hälfte und mehr Säure direct durch einmaliges Auslaugen entziehen, so erhielte man Laugen, die sich selbst nach dem sorgfältigsten Eindampfen beim Verdünnen mit Wasser mehr oder weniger trüben würden. Durch Schütteln der Lauge mit mehreren Ölen hintereinander erhält man jedoch eine Lauge, die selbst ohne Eindampfung in Wasser ganz löslich ist. Es tritt ein Austausch der Phenol-Homologen gegen reines Phenol ein.

Säure von Laugen, die sich nicht vollkommen in Wasser lösen, gibt immer und zwar um so mehr des fraglichen Zersetzungskörper, je unreiner sie war.

Säure aus reiner Lauge dagegen gibt nur Spuren des Körpers, die man gewöhnlich gar nicht bemerkt; doch auch ganz reine krystallisirte Säure gibt den Körper, sobald sie über überhitzte Blasenwände destillirt. Die Säure wird darin gelblich bis dottergelb gefärbt."[1]

Herr Smerzlikar übersendete mir zuerst eine Flasche mit butterartigem Destillat, welches anfangs weiss erschien, später aber von der Oberfläche aus sich allmälig dunkelbraun färbte.

Später war er so freundlich, mir eine grössere Menge des durch wiederholte Destillation concentrirten, dann durch heisses Pressen weiter gereinigten Körpers, sowie der dabei ablaufenden butterartigen braunen Schmiere zu übersenden. Auch einen ganz durch wiederholte Umkrystallisation aus Benzol durch den dortigen Chemiker, Herrn Pálffy gereinigten Körper legte derselbe bei, der mir später für die Darstellung von Derivaten sehr nützlich wurde.

Für alle diese wesentliche Unterstützung spreche ich Herrn Smerzlikar hier meinen herzlichsten Dank aus; ohne dieselbe wäre diese Untersuchung überhaupt nicht möglich gewesen.

Das Auftreten fester, in verdünnter Phenolnatriumlösung nicht löslicher Körper bei der Carbolsäuredarstellung ist früher schon mehrfach beobachtet worden; man hat dasselbe als die Abscheidung von Naphtalin erklärt. Dies liegt entschieden hier nicht vor. Abgesehen davon, dass es sich beim Abdampfen der Laugen verflüchtigen müsste, geht beim Destilliren des fraglichen Körpers mit Wasser kein Naphtalin über. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Reactionen sind grundverschieden. Die Analyse zeigt

[1] Meine Versuche zeigten, dass der Körper im gereinigten Zustande durchaus in Alkali unlöslich ist, und dass auch eine concentrirte Phenolnatriumlösung nichts daran aufnimmt.

Es muss daher angenommen werden, dass in den Theerölen ein saurer Körper vorliegt, der bei seiner Destillation bei erhöhter Temperatur diesen nicht sauren Körper abspaltet.

Als ich reines Phenol und Cressol in Dampfgestalt durch einen erhitzten Flintenlauf trieb, löste sich das Condensat zwar in concentrirtem Alkali klar, trübte sich aber beim Verdünnen mit Wasser. Es setzte sich indessen kein fester, sondern nur ein ölartiger Körper ab, der auch beim Destilliren kein erstarrendes Product ergab. Der saure Körper im Theer, dessen ich eben gedachte, muss daher noch ein höheres Homolog sein.

(H. Schwarz.)

stets einen bedeutenden Sauerstoffgehalt. Wir können daher das Naphtalin gänzlich aus dem Spiele lassen.

Die butterartige Masse wurde zuerst mit eingesenktem Thermometer vorsichtig rectificirt. Sie beginnt bei 180° C. zu sieden. Es tritt ein Haltepunkt bei circa 207° C. ein, der Siedepunkt steigt dann langsam bis 225° C. Von 225—265° C. geht wenig über, mehr dagegen von 265—320° C., wo das Destillat zu erstarren anfängt. Zwischen 320—330° C. geht viel hellgelbes Destillat über, das rasch erhärtet. Zwischen 330—350° C. ist das Destillat dunkelgelb, endlich über 350° C. braungelb und weicher.

Schliesslich bleibt etwas Kohle in der Retorte. Zugleich bemerken wir, dass auch die festen Destillate an der Luft nachdunkeln, besonders im Lichte, dass sie sich in kochendem Alkohol, wenn auch mit verschiedener Leichtigkeit, zu einer gelben, etwas grünlich fluorescirenden Flüssigkeit lösen, dass diese Färbung aber in dem Maasse verschwindet, als man sich den grösseren Graden der Reinheit nähert.

Selbst vollkommen farblose Destillate färben sich besonders an der dem Tageslichte ausgesetzten Seite gelb.

Wenn man das Destillat in Eisessig kochend löst und dann mit Zinkstaub erwärmt, so tritt eine wesentliche Aufhellung ein, und ein nunmehr vorgenommener Destillationsversuch gibt ein farbloses, nur sehr allmälig sich färbendes Product.

Berühren wir ferner die Zusammensetzung des öligen, nicht erstarrenden Productes, so lässt sich daraus durch Behandeln mit Kalilauge, Abfiltriren von dem neutralen Öl, das durch einen Gehalt an dem neuem Körper butterartig erstarrt, Sättigen mit Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf, Sammeln des untersinkenden Öls im Destillat, Troknen über geschmolzenem Chlorcalcium und Rectification mit eingesetztem Thermometer ein saures Öl ausscheiden, dessen Haupttheil zwischen 193—195° C. siedet. Eine Elementaranalyse gab:

	Gefunden		Berechnet
C	77·34%	C^7	77·77%
H	7·45	H^8	7·40
O	15·21	O	14·83

Es liegt also, wie zu erwarten, Cressol und zwar Metacressol vor.

Reindarstellung des α-β-γ-Pyrocressol.

Das feste Product dieser Destillation, sowie die im Grossen erhaltenen Presskuchen, auch das hieraus beim Pressen abgeflossene butterartige Product, das nochmals destillirt wurde, sind den mannigfaltigsten Reinigungsoperationen unterworfen worden.

Es löst sich das Material besonders in siedendem Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, starkem Alkohol etc. auf und krystalisirt beim Erkalten in silberfarbenen glänzenden Blättchen und Nadeln heraus, die schon nach einer einzigen Umkrystallisation rein genug zur Analyse erscheinen.

Als indessen diese scheinbar reinen Substanzen auf ihren Schmelzpunkt, oder vielmehr, was mir genauer erscheint, auf ihren Erstarrungspunkt (E. P.) untersucht wurden, stellten sich geradezu verwirrende Differenzen heraus, indem E. P. von 85 bis 195° C. erhalten wurden.

Diese E. P. wurden übrigens in zugeschmolzenen Haarröhrchen beobachtet, die in ein Paraffinbad, oder bequemer in concentrirte Schwefelsäure getaucht wurden. Damit letztere sich durch Spuren organischer Substanz nicht braun färbt, setzt man ihr eine minimale Menge Salpetersäure hinzu. Es wurde bis zum Schmelzen erhitzt und dann der Moment beobachtet, wo der Substanzfaden in gleicher Höhe mit der Thermometerkugel erstarrt. Je reiner das Product, desto momentaner trat diese Erstarrung ein.

Es begann nun eine ganze Reihe von Versuchen, um zu constanten Erstarrungspunkten zu gelangen. Auswaschen mit kaltem Alkohol, Auskochen mit verdünntem, dann immer stärkerem Alkohol, Ausziehen mit Ligroin, Ausziehen mit Äther im continuirlichen Extractionsapparate u. s. w. Es zeigte sich dabei, dass hier eine Reihe gleich zusammengesetzter, isomerer Substanzen vorliegt, die sich in der relativen Löslichkeit etwas abweichend von einander verhalten. Durch Differenz der Siedepunkte war keine Trennung zu bewirken.

Die bei niederer Temperatur schmelzenden sind auch die löslicheren, die bei hoher Temperatur schmelzenden die unlöslicheren. Immerhin sind diese Löslichkeitsdifferenzen doch nicht gross genug, um mehr als die definitive Absonderung des höchst und niedrigst schmelzenden Productes zu gestatten. Um ersteres zu isoliren, zeigte sich die wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Benzol noch am geeignetsten. Von dem ursprünglich erhaltenen Pressgut von 127° C. E. P. stieg man so stufenweise auf 147, 157, 168, 181, endlich auf 195° C. E. P. Das so erhaltene reine Product stellt sich in grossen, silberfarbenen, atlasglänzenden dünnen Blättchen dar, die sich vollkommen farblos in Benzol lösen.

Die dann erfolgte Krystallisation zeigt denselben E. P., und auch, was man aus der Mutterlauge durch Abdestillation des Benzols an Substanz erhält, hat einen gleichen E. P. Die Substanz charakterisirt sich ausserdem durch ihre eminente Sublimationsfähigkeit. Es gelingt kaum, sie in offenen Gefässen zum Schmelzen zu bringen, da sie, schon ehe die ganze Masse geschmolzen ist, zum grössten Theile sublimirt. Sie bildet dabei lange glänzende Nadeln.

Wird sie in einem Reagenzrohre rasch erhitzt, so füllt sich dasselbe mit zusammenhängenden weissen Flocken an.

Eine Siedepunktsbestimmung wird dadurch unmöglich gemacht.

Endlich charakterisirt sie sich dadurch, dass sie in Eisessig mit Chromsäure oxydirt, schöne Nadeln eines Oxydationsproductes ergibt, die beim Erkalten herauskrystallisiren.

Beim Verdünnen fallen ebenfalls krystallinisch flockende Massen nieder.

Auch die weiteren Derivate zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit, relativ hohen Schmelzpunkt und schwierige Löslichkeit aus. Ich habe mehrere derselben hergestellt und werde sie weiter unten beschreiben.

An der anderen Grenze der Serie steht eine Substanz, welche constant bei 104—105° C. erstarrt. Man concentrirt sie in den Mutterlaugen, auch erhält man sie aus dem schmierigen Product, welches beim Heisspressen abfliesst.

Hier zeigt sich die Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub zur Beseitigung des färbenden Stoffs sehr geeignet.

Man schmilzt die Masse, fügt etwas warmen Eisessig hiezu, der sich damit mischt, setzt Zinkstaub zu, kocht bis zur Entfärbung, giesst klar in eine Schale zum Erstarren ab, presst scharf zwischen Fliesspapier und wiederholt dieses Verfahren nochmals. Beim Destilliren des Presskuchens geht dann ein farbloses Destillat über, das porzellanartig, indessen auf dem Bruche nadelig kristallisirt erstarrt. Wiederholtes Umkrystalisiren aus Ligroin etc. gibt keine Änderung des E. P.

Die Löslichkeit ist bedeutend grösser, als beim hochschmelzenden Material.

Die Sublimation fehlt, die Derivate sind weniger gut krystallisirbar, das Oxydationsproduct schmilzt unter heissem Wasser.

Weniger genau ist die dritte, zwischen den beiden genannten innestehende Substanz definirt. Die mir übersendeten Presskuchen, roh geschmolzen, zeigten den Erstarrungspunkt von 127—128° C.

Obwohl es mir gelang, aus denselben durch wiederholte Behandlung mit Alkohol, Äther, Benzol, die Substanz von 195° C. E. P. in den Krystallisationen, die von 104° C. E. P. in der Mutterlauge nachzuweisen, respective daraus darzustellen, so war es doch keineswegs möglich, die ganze Masse in diese zwei Endglieder zu zerlegen, und ich glaube annehmen zu können, dass noch eine Mittelsubstanz von 124° C. E. P. existirt, die in kleineren Blättchen krystallisirt und in Lösungfähigkeit etc. zwischen den zuerst angeführten Substanzen mitten inne steht und auch in den Derivaten diesen Mittelcharakter bewährt.

Alle diese drei Substanzen zeigen dieselbe Elementarzusammensetzung, was ich durch eine grosse Zahl Analysen von Körpern verschiedener Darstellung, von Krystallen erster, zweiter Ernte und aus Mutterlaugen constatirt habe.

Vor Allem wurde auf möglichst genaue Bestimmung des Wasserstoffgehaltes geachtet (s. u.) und dazu die geschmolzene Masse im Schiffchen in die gut getrocknete Verbrennungsröhre gebracht und der Rest des Rohres mit noch sehr heissem, fast glühendem gekörnten Kupferoxyd gefüllt. Um der etwas schwie-

rigen Totalverbrennung des Kohlenstoffs sicher zu sein, wurde eine lange Schicht CuO vorgelegt und sehr langsam verbrannt, natürlich zuletzt im Sauerstoff und Luftstrome.

Ich gebe eine Reihe der Resultate, indem ich den Körper von 195° C. E. P. mit α, den mit 124° C. E. P. mit β, den mit 104° C. E. F. mit γ bezeichne.

α

C	84·87% ,	85·06% ,	85·19%
H	6·65 ,	6·73 ,	6·84
O	8·48 ,	8·21 ,	7·97

β

85·24% ,	84·97%
6·61 ,	6·62
8·15 ,	8·41

und γ

C	85·12% ,	85·02%
H	6·61 ,	6·72
O	8·27 ,	8·26

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C.^{14}$ H^{13} O überein, welche erfordert:

C	85·28%
H	6·64
O	8·08

In solchen hohen Moleculen ändert der Zutritt von 1 C. nicht viel an der procentischen Zusammensetzung. So erfordert:

$C^{13}H^{12}O$	C 84·78%	H 6·52%	O 8·70%
$C^{27}H^{25}O^{2}$	C 85·03	H 6·58	O 8·39
$C^{15}H^{14}O$	C 85·71	H 6·66	O 7·63

Die Untersuchung der Derivate lieferte allen Grund, an der Rohformel $C^{14}H^{13}O$ festzuhalten.

Die Formel $C^{14}H^{14}O$ erfordert endlich

C 84·33% H 7·07% O 8·60%

und die Formel $C^{14}H^{12}O$ erfordert

C 85·71% H 6·12% O 8·17%.

Wie man sieht, passen die Analysen im Wasserstoff (und Kohlenstoff) nie mit einer Formel, welche eine paarige Zahl Wasserstoffatome enthält. Da nun eine unpaare Zahl Wasserstoffatome unzulässig erscheint, bleibt nichts übrig, als das Molecul zu verdoppeln, so dass die Formel $C^{28}H^{26}O^2$ lautet.

Ich bezeichne die Körper vorläufig als α-β-γ-Pyrocressole, da sie wahrscheinlich durch Condensation und H-Abspaltung aus den verschiedenen Isomeren des Cressols entstehen.

Versuchte Reduction.

Um vielleicht den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, leitete ich die Dämpfe der gemischten Körper über eine lange Schicht glühenden Zinkstaubes, ohne indessen eine Elimination des Sauerstoffes zu erzielen. Nach genügender Reinigung erhielt ich aus dem Destillat wieder α- Pyrocressol, durch E. P. Sublimirfähigkeit etc. charakterisirt, das bei der Analyse auch die entsprechende Zusammensetzung

C 85·01% H 6·59% O 8·40%

ergab.

Oxydationsproducte.

α-β-γ-Pyrocressoloxyd.

Besseren Erfolg ergab die Oxydation, sei es mit Salpetersäure, sei es mit dem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sei es mit Chromsäure in Eisessig. Bei der Anwendung der Salpetersäure von 1·40 spec. Gew. erhält man meist nur das Oxydationsproduct, indem die Nitrirung eine energischere Einwirkung erfordert.

Besonders schön ist das Oxydationsproduct von α-Pyrocressol. Man übergiesst die reine Substanz in einen Kolben mit Eisessig, erwärmt bis zum Sieden und fügt dann die berechnete Menge krystallisirte Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, allmälig hinzu. Es erfolgt eine heftige Reaction, ein starkes Aufkochen; die Flüssigkeit färbt sich grün und etwa noch ungelöste Theile

des Pyrocressols lösen sich auf. Beim Erkalten krystallisirt dann ein Theil des entstandenen Oxydationsproductes in langen, glänzenden Nadeln heraus, die durch Waschen mit Eisessig weiss werden.

Einfacher fällt man mit Wasser, wobei sich krystallinische Nadelaggregate abscheiden, wäscht aus, trocknet und lässt aus kochendem Alkohol beim Erkalten krystallisiren.

Es bilden sich dabei ebenfalls sehr schöne, etwas gelbliche Nadeln, die am Lichte, wie es scheint, etwas dunkler gelb werden, sich sonst aber ganz rein zeigen. Ihr E. P. liegt bei 168° C., also um 27° C. niedriger als bei der Ursubstanz; ebenso ist die Löslichkeit in Alkohol etc. sehr wesentlich erhöht.

Die Substanz destillirt unverändert, ohne Kohle zu hinterlassen, ihre Sublimationsneigung ist gering.

Nach mehrfachem Umkrystallisiren ergab die vollkommen weisse, auch farblos schmelzende Substanz:

	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
C	78·95%	79·76%	79·74%	79·60%
H	5·77	5·31	5·37	5·22
O	15·28	14·93	14·89	15·18

	Berechnet
C^{14}	79·67%
H^{11}	5·21
O^2	15·12

1. Durch Oxydation mit NO^3H, 2—4 mit CrO^3 in Eisessig erhalten.

Bei 1. kann möglicher Weise eine spurweise Nitrirung eingetreten sein, wodurch der Kohlenstoffgehalt sich vermindert.

Die Rohformel der Umsetzung ist

$$C^{14}H^{13}O + 2O = H^2O + C^{14}H^{11}O^2;$$

natürlich muss auch hier Verdoppelung zu $C^{28}H^{22}O^4$ eintreten. Ich gebe den vorläufigen Namen α-Pyrocressoloxyd.

Die aus dem β und γ-Pyrocressol durch CrO^3 in Ā entstehenden Körper zeigen einen viel niedereren E. P., grössere Lös-

lichkeit und verminderte Krystallisationsfähigkeit. Sie wurden in analoger Art dargestellt, durch Wasser gefällt, aus Alkohol umkrystallisirt, auch wohl destillirt, und das Destillat alsdann z. B. aus Ligroin umkrystallisirt.

Die γ-Verdindung zeigt den E. P. von 77° C., also auch hier eine Temperatur-Differenz gegen 104° C. von 27° C. Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.
C	79·96%	79·57%	79·59%
H	5·33	5·21	5·34
O	14·71	15·22	15·07

	Berechnet
C^{14}	79·67%
H^{11}	5·21
O^{2}	15·12

1. mit NO^3H, 2. mit $Ka^2Cr^2O^7$ und SO^4H^2, 3. mit CrO^3 in Ā dargestellt.

Das destillirte Oxydationsproduct erschien vollkommen farblos, färbte sich indessen am Lichte allmälig roth.

Aus Ligroin krystallisirt, bildete es kleine rhombische Täfelchen.

Das β-Pyrocressoloxyd wurde, da es in weniger gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, mit etwas grösserem C-Gehalte, vielleicht noch gemengt mit der Ursubstanz erhalten, E. P. = 95° C. Differenz 29° C.

	Gefunden			berechnet
C	80·22%,	80·24%,	80·17%	C^{15} 80·35%
H	5·38	5·27	5·34	H^{12} 5·35
O	14·40	14·49	14·49	O^{2} 14·30

Man könnte die Analysen auf das Vorhandensein dieses höheren Homologes interpretiren, doch sprechen die Analysen der Ursubstanz dagegen.

Oxynitroproducte.

α-β-γ-Heptanitropyrocressoloxyd.

Aus den Oxyproducten lassen sich durch sehr energische Nitrirung mit einem Gemisch von 1 Vol. NO^3H und 2 Vol. SO^4H^2 beim Kochen ohne beträchtliche Gasentwickelung Nitroproducte erhalten.

Die Oxyproducte lösen sich zuerst klar, beim weiteren Kochen trübt sich die Flüssigkeit, nachdem der grösste Theil der NO^3H entwichen, unter Ausscheidung eines mehr oder weniger krystallinischen hellgelben Körpers, eine Ausscheidung, die sich durch Wasserzusatz vollenden lässt.

Das ausgewaschene und getrocknete Product schmilzt in Reagenzrohre und verpufft alsdann bei stärkerer Erhitzung unter Abscheidung von viel pulverförmiger Kohle. Man kann das α Nitroproduct in heissem Nitrobenzol bequem lösen, aus dem es sich in hellgelben Blättchen beim Erkalten ausscheidet. Eisessig löst beim Kochen nur eine geringe Menge, gibt aber dieselben Blättchen. Auch in starker reiner Salpetersäure löst es sich unverändert beim Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten und Verdünnen in sehr hellgelben, fast weissen Blättchen und Nadeln. E. P. wurde wegen der Verpuffung nicht bestimmt.

Das γ-Nitroproduct ist beteutend leichter in kochender Essigsäure löslich, aus der es in gelben Körnchen und Warzen anschiesst, besonders bei längerem Stehen.

Das β-Nitroproduct wurde aus einem Gemisch von NO^3H und Ā in kleinen gelben Blättchen erhalten.

Die Analyse, mit vorgelegtem Kupferdrathnetz durchführt, und indem die Substanz innig mit feinpulverigem Kupferoxyd gemischt, sonst aber die Röhre mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt wurde, ergab bei dem aus α-Pyrocressol erzeugte Nitroproducte:

	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
C	44·94%	45·52%	45·37%	45·47%
H	2·27	2·37	2·53	2·25
N	13·90	13·53		13·47 [1]
O	38·99	38·59		38·81

	Berechnet
C^{28}	45·53%
H^{15}	2·03
N^{7}	13·28
O^{18}	39·16

1. und 2. aus Nitrobenzol, 3. aus NO^3H und A krystallisirt, 4. aus kochenden Ā beim Erkalten abgeschieden.

Das Nitroproduct aus β-Pyrocressol, zweimal nitrirt und aus Ā krystallisirt, gab:

C	45·06%	C^{28}	45·53%
H	2·07	H^{15}	2·03
N	13·57	N^{7}	13·28
O	39·30	O^{18}	39·16

Das aus γ-Pyrocressol erhaltene Nitroproduct zeigte eine abweichende Zusammensetzung, nämlich:

C	54·80%	C^{28}	55·81%
H	3·49	H^{18}	2·99
N	9·18	N^{4}	9·30
O	32·53	O^{12}	31·90

Ich werde den Körpern weiteren Reinigungsoperationen, vielleicht einer neuen Nitirung unterwerfen, um besser zur Formel passende Zahlen zu erhalten.

$C^{28}H^{15}N^{7}O^{18}$ entsteht aus $C^{28}H^{22}O^{4} + 7.\ NO^3H = C^{28}H^{15}N^{7}O^{18}$, und scheint mir diese Formel durch die zahlreichen

[1] Nach Dumas; indessen mit meinem Apparate siehe die Berliner Berichte Bd. XIII, S. 771, der sich – auch in den Händen Ungeübter — als sehr bequem und genau bewährt hat.

Analysen sorgfältig und wiederholt gereinigter Substanzen festgestellt.

Da bei der Dumas'schen N-Bestimmung meist ein kleiner N Überschuss, von Luftbeimengung herrührend, gefunden wird, so ist die Formel $C^{28}H^{14}N^8O^{20}$, welche C 42·97% H 1·79% N 14·34% O 40·90% erfordert, mit den Analysen nicht in Übereinstimmung zu bringen.

Dieses Heptanitropyrocressoloxyd unterstützt die wegen des paarigen Wasserstoffes vorgenommene Verdoppelung der Formel.

Es wurde auch ein Amidoproduct durch Lösen des Nitroproductes in Eisessig, Zusatz von Salzsäure und Zinnspähnen und Erwärmen darzustellen versucht. Es trat Reaction ein und die Flüssigkeit färbte sich allmälig braungrün, doch muss die Isolirung des entstandenen Reductionsproductes wegen Mangel an Material einer späteren Zeit vorbehalten werden.

Das Nitroproduct löst sich nicht in kochender Kalilauge, welche sich nur schwach gelblich färbt.

α-β-γ-Tribrompyrocressol und Perbromid.

Das α, β und γ-Pyrocressol verhalten sich auch zu Brom ziemlich gleichartig.

Wenn man die gereinigten Substanzen in Eisessig löst und dann eine Bromeisessiglösung im Überschusse zusetzt, so schlägt sich fast augenblicklich ein krystallinischer Körper von rothgelber Farbe nieder, der sich nach dem Absaugen, Ausdecken mit Eisessig und Abtrocknen auf Thonplatten über Ätzkalk oder Kalihydrat ziemlich unverändert hält, obwohl das Brom darin zum Theil sehr lose gebunden ist. Der rothgelbe Körper wird z. B. beim Trocknen bei 100° unter starkem Gewichtsverlust weiss, ebenso beim Auswaschen mit Alkohol, noch sicherer beim Auskochen mit Wasser. Nimmt man dies in einer Retorte oder einem Bunsen'schen Chlorbestimmungskolben vor, so geht Brom im freien Zustande über und kann durch Einleiten in Jodkaliumlösung titrimetrisch bestimmt werden. In der Lösung ist BrH durch Silber nachzuweisen und zu bestimmen. Der weisse Rückstand wird getrocknet und aus kochendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Das α-Product ist wiederum am schwerlöslichsten.

Setzt man auf 1 Mol. $C^{28}H^{26}O^2$ nur 6 Br hinzu, so fallen schöne Blättchen heraus, die nur Spuren freien Broms enthalten und schon durch wenig Alkohol fast farblos werden.

Das γ-Product, ebenso dargestellt, erfordert zu seiner völligen Reinigung die Umkrystallisation aus kochendem Alkohol. Wenn dagegen bei γ-Piyrocressol mehr Brom zugegeben und gekocht wird, so entwickelt sich stürmisch Br H, und es scheiden sich körnige gelbliche Krusten aus, endlich wird dann durch Wasser eine gelbliche Verbindung gefällt, welche ziemlich leicht, selbst unter kochendem Wasser schmilzt.

Schwierigkeiten machte die Brombestimmung, da die Bromide flüchtig sind und durch NO^3H unter Druck nur schwer zersetzt werden. Das Aufschliessen mit NaOH und Salpeter gelang schlecht, ebenso liess auch die Brombestimmung im Doppelplatintiegel mit Soda etwas zu wünschen übrig, sobald man die Temperatur nicht sehr genau regulirte und sehr langsam steigerte.

Am bequemsten fand ich die von Brügelmann (Zeitschrift für analytische Chemie, Band XVI) angegebene Methode, das Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem platinirtem Asbest.

Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen. Es folgte sich im beiderseits offenen Verbrennungsrohr, von der Einströmung des Sauerstoffs ausgehend, Platinasbest, Substanzschiffchen, leerer Verbrennungsraum, 15^{cm} lange Platinasbestschicht, ein langes und ein kurzes Platinschiffchen mit reiner Soda,[1] endlich als Abschluss eine mit Wasser gefüllte Will'sche Kugelröhre. Das kleine Platinschiffchen zeigte nur Bromspuren, das Wasser im Will'schen Apparat war ganz bromfrei.

Bei sehr langsamer Erhitzung des Substanzschiffchens blieb der Platinasbest vollkommen weiss. Die Erhitzung des Soda muss mässig sein, damit sich nicht Bromnatrium verflüchtigt. Man kann aus der Atomgewichsdifferenz zwischen Na^2CO^3 und 2 Br Na (206—106 = 100) das aufgenommene Brom berechnen. 0.050 Gr. Differenz entsprechen 0·080 Gr. Brom.

---

[1] Genügt vollkommen und erfordert nicht die umständliche Darstellung des reinen Ätzkalkes nach Brügelmann.

Sicherer und kaum umständlicher ist die vortreffliche Volhardt'sche Methode mit correspondirenden Silber- und Rhodan-Titerflüssigkeiten durchzuführen.

Die etwas gesinterte Soda fällt aus den Platinschiffchen in ein Becherglas und wird mit Wasser gelöst, mit reiner Salpetersäure übersättigt und titrirt.

Das rothgelbe α-Perbromid ergab z. B. aus der Gewichtszunahme des Soda 60·20%, mittelst der Silber-Rhodanmethode 60·44% Br.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich:

Gefunden	
C	32·62%
H	2·30
Br	60·32 i. M.
O	4·76

Berechnet

a.		*b.*		*c.*	
C^{28}	31·76%	C^{28}	32·06%	C^{28}	32·55%
H^{24}	2·25	H^{24}	2·29	H^{24}	2·32
Br^{8}	60·15	Br^{8}	61·07	Br^{8}	62·01
O^{4}	5·74	O^{3}	4·58	O^{2}	3·12

Ich will nicht entscheiden, welche der letzteren drei Formeln giltig ist. Man kann sich leicht vorstellen, dass das Brom, mit H^2O sich umsetzend, Sauerstoff ins Molecul einführt (s. o.), ebenso aber auch, da Brom sehr leicht von der Verbindung abgegeben wird, dass die Bestimmung eine im Brom zu niedrige, und dass demnach die Formel *c* vorzuziehen ist.

Formel *a* stimmt mit dem Gefundenen im Brom, *c* dagegen besser im Kohlenstoffgehalte.

Die Formel $C^{28}H^{26}O^2 + 10\,Br = C^{28}H^{24}Br^8O^2 + 2\,BrH$ stimmt mit dem Versuch, wobei auf 1 Mol. α-Pyrocressol 10 At. Brom angewendet wurden, von dem nur wenig frei zurückblieb.

Bei der Destillation mit Wasser wurden schwankende Mengen Br und BrH erhalten. Es wurden 61—62% weisser Rückstand, 24·10—12·55% BrH und 18·66—24·71% freies Brom constatirt.

Dieser weisse Rückstand von constanter Zusammensetzung ergab die Formel $C^{28}H^{23}Br^3O^2$, Tribrompyrocressol.

Wenn man die Menge davon berechnet, welche bei Zersetzung des Tribrompyrocressolpentabromids zurückbleiben muss, so beträgt dieselbe 61·01%, was zur weiteren Bestätigung dient.

Hiernach sollten sich BrH + Br abspalten, doch mag letzteres auch auf Wasser zersetzend einwirken, und so mehr BrH ergeben.

Auch beim γ-Pyrocressol wurde ein solches Perbromid beobachtet, indessen nicht näher untersucht; aus dem β-Pyrocressol wurde keine Bromverbindung hergestellt.

Um das Tribrompyrocressol rein darzustellen, genügt es, der Eisessiglösung auf 1 Mol. α oder γ-Pyrocressol nur 6 At. Br zuzusetzen. $C^{28}H^{26}O^2 + 6\,Br = C^{28}H^{23}Br^3O^2 + 3BrH$.

Es krystallisiren dann beim Erkalten feine rhombische Blättchen heraus, welche mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Beim γ-Pyrocressol wurde bei etwas überschüssigem Brom und Aufkochen eine andere Verbindung in gelben Krusten erhalten, von der beim Verdünnen mit Wasser noch mehr herausfiel, die aber zum Theil unter kochendem Wasser schmolz, während das α-Tribrompyrocressol bei 200°C., das γ-Tribrompyrocressol bei 183° C. seinen Erstarrungspunkt hat. Die Aufklärung hierüber muss für später vorbehalten werden. Ich stellte vorläufig nur eine Brombestimmung mit den bei 100° C. geschmolzenen Substanzen, welche 35.36% Br. ergab.

Die in schönen rhombischen Blättchen krystallisirten Bromide ergaben:

	Gefunden		
	α-Substanz		γ-Substanz
C	52·78%		52·69%
H	3·69		3·49
Br	38·35	38·29%, 38·04%;	39·16
O	5·18		4·66

	Berechnet
C^{28}	53·24%
H^{23}	3·64
Br^3	38·03
O^2	5·09

Also ist auch hierdurch die Verdoppelung des Moleküls gerechtfertigt.

Bei einem Versuche, das α-Pyrocressoloxyd zu bromiren, erhielt ich in Eisessiglösung ebenfalls eine Krystallisation von schönen rothgelben Nadeln, die aber schon am Licht über Kalihydrat ausbleichten, und daher direct mit Wasser gekocht wurden.

Sie wurden dabei rasch weiss, es bildet sich Bromwasserstoff, und Brom ging über.

Die rückständige Substanz war in warmen Alkohol leicht löslich und krystallisirte daraus in feinen weissen Nadeln, die indessen beim Trocknen sich local gelblich färbten und kleine Mengen Brom zurückhielten. Eine Analyse mit bleioxydhaltigem Kupferoxyd ergab

C 73·54%, H 5·03%, O 21·43%.

Die Formel $C^{28}H^{22}O^6$ verlangt

C^{28} 74·00% H^{22} 4·84% O^6 21·16%.

Es liegt daher hier ein α-Pyrocressoldioxyd vor, eine Substanz, die noch weitere Untersuchung fordert.

Sulfonverbindung.

Bei den Versuchen einer Sulfonirung erfolgte die Vereinigung, sowohl des α- als γ-Pyrocressol, mit Schwefelsäure mit ziemlicher Energie zu einem rothbraunen Syrup, der indessen beim Verdünnen mit Wasser eine stark flockige Abscheidung ergab, welche nach der Umkrystallisation aus Alkohol sich als unverändertes α- und γ-Pyrocressol herausstellte, was durch den Erstarrungspunkt 195° C., Sublimirbarkeit und Oxydationsproduct beim α-Pyrocressol, durch den Erstarrungspunkt 105° C. beim γ-Pyrocressol constatirt wurde.

Die Lösung lieferte beim Sättigen mit $BaCO^3$ und BaO^2H^2, Abfiltriren und Abdampfen des Filtrats nur in einem Falle beim α-Pyrocressol gut ausgebildet aus der heissen Flüssigkeit beim Erkalten herauskrystallisirende Nadeln, welche bei der Analyse

Ba 25·05% und 24·95%

S 11·57% ergaben.

Aus $C^{28}H^{26}O^2 + 4SO^4H^2$ entsteht $C^{28}H^{22}O^2 + 4H^2O$. Das dieser Tetrasulfopyrocressolsäure entsprechende Barytsalz $C^{28}H^{22}S^4O^{14}Ba^2$ verlangt[1]

Ba 27·84%
S 13·08

Möglicherweise ist eine Di- oder Trisulfosäure beigemengt.

Ein Natronsalz aus γ-Pyrocressol durch Sättigen der rohen Sulfosäure mit reinem Na^2CO^3, Abdampfen, Auskochen des zerriebenen Rückstandes mit Alkohol und Abdampfen desselben erhalten, frei von Natriumsulfat und undeutlich krystallisirt, ergab nach dem Trocknen im Exsiccator bei 100° C. einen Krystallwasserverlust, und bei der Einäscherung mit Schwefelsäure den Na-Gehalt, beim Schmelzen mit reinem NaOH aus Na in Silberschale und allmäligem Zusatz von $KaNO^3$ den S-Gehalt.

	Gefunden	Berechnet nach $C^{28}H^{22}Na^4S^4O^{14} + 2H^2O$
H^2O	4·84%	4·19%
Na	10·33	10·72
S	16·11	14·92

Als ich versuchte, das α-Pyrocressoloxyd zu sulfoniren, schied sich beim Verdünnen mit Wasser dasselbe vollkommen unverändert aus, und die mit $BaCO^3$ gesättigte Lösung hielt kaum Spuren von Baryt. Es hatte sich also keine Sulfonsäure gebildet wohl, weil die zu substituirenden H-Atome schon oxydirt sind.

---

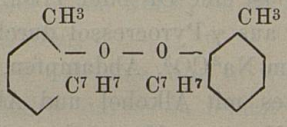
[1] Bei einer neuen Darstellung aus α-Pyrocressol erhielt ich ein in gelblichen Körnern krystallisirendes Barytsalz mit einem Gehalt von 25·72% Ba, also ebenfalls obiger Formel nahezu entsprechend.

Leider macht der Eintritt der Ferien und die dringend nöthige Erholung von einer wahrhaft erdrückenden Last von Berufsgeschäften es mir unmöglich, der Untersuchung der Pyrocressole den von mir gewünschten Abschluss zu geben. Ich bitte daher, mir die betreffenden Körper für's nächste Jahr reserviren zu dürfen.

Der Name Pyrocressol ist nur der Kürze halber gewählt. Er mag genügen, bis es gelungen ist, der Constitution der Körper näher zu treten.

Als durchaus nicht massgebenden Versuch einer Constitutionsformel spreche ich die Ansicht aus, dass hier ein Ditolyl-ditolylendioxyd vorliegt,

$$C^7H^7—C^7H^6—O—O—C^7H^6—C^7H^7$$



das natürlich mannigfache Isomeren zulässt.

Über die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* L.

Von

Dr. **Wilh. Gintl**, *k. k. Professor* und **Friedr. Reinitzer**, *k. k. Assistent*

am chemischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1882.)

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht[1] und damals auch schon erwähnt, dass unter den Bestandtheilen derselben sich auch eine Gerbsäure findet, deren Untersuchung er in Aussicht stellte. Wir haben nun die Untersuchung in Gemeinschaft vorgenommen und theilen im Folgenden das Resultat derselben mit.

Zur Darstellung der Säure wurde aus frischen Blättern, die theils im Frühjahre, theils im Sommer gepflückt waren, unter gleichzeitiger Destillation und Cohobation ein wässeriges Decoct bereitet, das nach dem Erkalten mit neutralem essigsaurem Bleioxyd vollständig ausgefällt wurde. Der erhaltene, bräunlichroth gefärbte, fast die ganze Menge der Gerbsäure enthaltende Niederschlag wurde rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen und zunächst behufs Entfernung der in demselben gleichfalls enthaltenen Apfelsäure[2] zwei- bis dreimal mit etwa 10%iger Essigsäure siedend heiss behandelt, wobei fast alles gerbsaure Blei in Lösung geht, während der grössere Theil des äpfelsauren Bleis nebst anderen Substanzen[3] ungelöst zurückbleibt, der

---

[1] W. Gintl, Über einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. LVII u. LIX.

[2] L. c. Bd. LIX, pag. 51.

[3] L. c. Bd. LIX, pag. 52.

kleinere Theil desselben aber sich beim Erkalten der Lösung fast völlig abscheidet. Die erhaltene, noch unreine essigsaure Lösung des Bleisalzes der Gerbsäure wurde nun behufs Reindarstellung dieser letzteren, einer weitgehenden fractionirten Fällung unterworfen, da zahlreiche Versuche, die Gerbsäure auf anderem Wege rein zu gewinnen, nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten. Der Gang dieser Arbeit war der, dass die essigsaure Lösung des Bleiniederschlages durch Zusatz von Ammoniak portionenweise neutralisirt wurde, wodurch 9 Fractionen erhalten wurden. Sie waren von sehr verschiedener Farbe. Die erste Fraction war dunkelbraungrün, die zweite war bereits heller gefärbt, die dritte hatte eine braungelbe, die vierte, fünfte und sechste eine goldgelbe Farbe; die siebente und achte war schon sehr hellgelb gefärbt und die neunte endlich war ganz weiss. Von diesen Niederschlägen lieferten die Fractionen III, IV und V die relativ reinste Gerbsäure während die Fractionen I und II neben der Gerbsäure auch etwas von Oxydationsproducten derselben enthielten. Da die Bleiverbindung der durch Oxydation veränderten Gerbsäure sich in Essigsäure schwieriger löslich erwies als die der reinen, so wurde es versucht durch Behandeln der Fractionen I und II mit zur Lösung unzureichenden Mengen von Essigsäure und Fällen der erhaltenen Lösungen mit Ammoniak, diese Fractionen zu reinigen, was auch gelang. Die so erhaltenen Niederschläge wurden nun durch Decantation mit kaltem Wasser gewaschen, eine Operation, die, wie wir fanden, möglichst rasch geführt werden muss, da sich anderenfalls die Niederschläge, besonders die Fractionen III, IV und V unter dem Einflusse von Luft und Licht leicht verändern. Die vollkommen ausgewaschenen Niederschläge wurden hierauf einzeln in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltenen Lösungen möglichst rasch in einen Kolben filtrirt, der vorher mit Kohlensäure gefüllt worden war und das Filtrat durch einen Kohlensäurestrom vom Schwefelwasserstoff befreit. Die so erhaltenen Lösungen wurden sofort im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Diese Vorsichtsmassregeln schienen uns unerlässlich, um eine Oxydation der Gerbsäure zu verhindern; wir überzeugten uns jedoch später, dass eine nicht allzu lange Berührung der Gerbsäurelösung mit der Luft, besonders bei Lichtabschluss und

gewöhnlicher Temperatur, ohne merkbaren Einfluss auf die Zusammensetzung derselben ist. Aus den ersten fünf Fractionen erhielten wir so hellbraun gefärbte Massen, die in zwei Fällen (Fraction I und II) eine deutlich strahlige Textur zeigten, somit eine krystallinische Beschaffenheit hatten. Die Trockenrückstände der ersten zwei Fractionen waren kaum hygroskopisch, sehr spröde und leicht pulverisirbar. Auch jene der Fractionen III, IV und V zeigten nur geringe Hygroskopicität. Dagegen erwies sich der Rückstand der Fractionen VI, welche schon reichliche Mengen von Äpfelsäure enthielt und die Rückstände der Fractionen VII, VIII und IX sämmtlich sehr hygroskopisch und bildeten syrupartige, stark sauer reagirende Massen, von denen die ersten beiden neben geringen Mengen der Gerbsäure, Äpfelsäure in ziemlicher Menge, etwas Inosit, einen gummiartigen Körper, und ziemlich viel amorpher Kieselsäure enthielten, welche letztere durch das Eindampfen im Vacuum unlöslich geworden war, während die letzte Fraction (IX) gar keine Gerbsäure mehr, sondern nur etwas Äpfelsäure und Mannit und der Hauptsache nach oben erwähnten gummiartigen Körper enthielt.

Die aus den ersten fünf Fractionen dargestellten Gerbsäuren wurden nun zunächst auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel geprüft, um sie auf ihre Reinheit zu untersuchen. Es zeigte sich sehr bald, dass nur noch wasserfreier Alkohol im Stande ist, diese Körper in 2 verschiedene Substanzen zu scheiden. Gegen alle übrigen in Verwendung gezogenen Lösungsmittel nämlich: Alkohol von 90 Vol. %, Äther, Benzol, Chloroform, Essigsäureäthylester und Eisessig verhielten sie sich wie ein einheitlicher Körper. Es wurden daher die sämmtlichen Fractionen, jede für sich, einer Behandlung mit absolutem Alkohol unterzogen. Zu diesem Behufe wurden die Substanzen in starkwandige Kolben gebracht, die unmittelbar vorher mit trockener Kohlensäure gefüllt worden waren, mit absolutem Alkohol übergossen, gut verschlossen und nach öfterem Umschwenken, im Dunkeln absitzen gelassen. Die klare Lösung wurde hierauf in einen zweiten, ebenfalls mit Kohlensäure gefüllten Kolben filtrirt und die eben beschriebene Operation so oft wiederholt, bis der Alkohol nicht mehr gelb gefärbt erschien. Es löst sich auf diese Weise der grösste Theil der Gerbsäure zu einer goldgelben Flüssigkeit und nur ein kleiner Theil bleibt als

eine schwarzbraune Masse zurück, die auffallend leicht in Wasser löslich ist. Sie wurde in Wasser gelöst und im Vacuum eingedampft. Die vereinigten Filtrate wurden nun durch Destillation im Kohlesäurenstrom vom grössten Theil des Alkohols befreit und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es bleibt hiebei eine höchst geringe Menge einer in Wasser unlöslichen Substanz zurück, die wahrscheinlich einer, durch das längere Kochen unter dem Einflusse des Alkohols vor sich gegangenen Anhydritbildung ihren Ursprung verdankt. Die Lösung wurde daher filtrirt, hierauf im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht und der Trockenrückstand sorgfältig aufbewahrt. Die auf diese Weise erhaltenen, den fünf verschiedenen Fractionen entstammenden Substanzen erschienen sowohl in Ansehung ihres Verhaltens gegen Lösungsmittel, als auch gegen Reagentien, von gleichartigem Verhalten und zeigten auch eine so weit zureichende Übereinstimmung in der Zusammensetzung, dass man dieselben wohl als einer einheitlichen Verbindung angehörig ansehen darf.

Diese Substanz, die wir vorläufig für die reine Fraxinus-Gerbsäure ansehen müssen, stellt eine völlig amorphe, gelbbraune, glänzende, spröde Masse dar, die zerrieben ein goldgelbes Pulver liefert, das an feuchter Luft allmälig wieder zu einer gelbbraunen, glänzenden klebrigzähen Masse zusammenfliesst. Sie löst sich in Wasser zu einer, je nach der Concentration, goldgelben bis braunrothen Flüssigkeit auf, die blaues Lackmuspapier schwach röthet, und einen bittern und herben Geschmack hat. Alkohol und Essigsäure jeder Concentration sowie Essigsäureäthylester nehmen sie leicht auf. Dagegen ist sie in Benzol, Chloroform und wasserfreiem Äther absolut unlöslich. Wasserhaltiger Äther löst wie es scheint, nach Massgabe seines Wassergehaltes, geringe Mengen von derselben. Die mässig concentrirte wässrige Lösung wird durch Schwefelsäure und Salzsäure in ähnlicher Weise gefällt, wie dies schon von Berzelius für das Tannin nachgewiesen worden ist. Der Niederschlag ist hellgelb, fast weiss, im Überschusse der Säuren sowie beim Erwärmen löslich. Beim Erkalten kommt er wieder zum Vorschein. Man kann dieses Verhalten auch zur Reindarstellung der Gerbsäure verwenden, doch ist seine Anwendung, wie wir uns überzeugten, nicht empfehlenswerth, da sie mit grossen Verlusten verbunden ist

und überdies zur Bildung eigenthümlicher harzartiger Substanzen führt, die, wie es scheint, durch Wasserentziehung aus der Gerbsäure entstehen.

Durch Sättigung der wässrigen Gerbsäurelösung mit Kochsalz lässt sich fast die ganze Menge ersterer als gelblichweisser Niederschlag fällen und nur sehr verdünnte Lösungen werden hiedurch nicht mehr gefällt, eine Eigenschaft, die die Fraxinus-Gerbsäure mit den übrigen bisher genauer untersuchten Gerbsäuren gemein hat.

Brechweinstein fällt die wässrige Lösung der Gerbsäure nicht, Bleiacetat dagegen bringt auch in verdünnten Lösungen einen schön goldgelben Niederschlag hervor, der in Wasser ganz unlöslich ist, sich aber leicht, und schon in der Kälte, in Essigsäure löst. In Berührung mit Luft, namentlich auch beim Auswaschen, oxydirt er sich sehr rasch und wird hiedurch schmutzig braungrün gefärbt. Wie bereits erwähnt, wird er hiebei auch in Essigsäure schwerer löslich. Eisenchlorid färbt die wässrige, sowie die alkoholische Lösung der Gerbsäure unter gleichzeitiger Bildung eines Niederschlages schön dunkelgrün, welche Färbung durch Zusatz von einfach- oder doppeltkohlensaueren sowie von ätzenden Alkalien in Blutroth übergeht. Sowohl die grüne als auch die rothe Färbung wird bei längerem Stehen schmutzig, was wahrscheinlich von einer Reduction des Eisenchlorids und einer entsprechenden Oxydation der Gerbsäure herrührt. Dieser Reaction zufolge muss daher die Gerbsäure, wenn die Anschauungen Hugo Schiff's richtig sind, vertretbare Hydroxylgruppen enthalten, was sich auch durch die späteren Versuche bestätigte. Nimmt man das Neutralisiren der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung mit einer sehr verdünnten Alkalilösung vor, so kommt man endlich zu einer schmutzig braungrünen Färbung, die gegen den geringsten Überschuss von Säure oder Alkali sehr empfindlich ist, so dass ein Tropfen einer Zehntel-Normal-Alkalilösung sie sofort röthet, während ein Tropfen einer ebenso concentrirten Säurelösung sofort die Grünfärbung herstellt. Aus alkalischer Kupferlösung wird schon durch eine geringe Menge der Gerbsäurelösung Kupferoxydul ausgeschieden. Es geschieht dies jedoch erst in der Wärme. In Lösungen von

Quecksilberchlorid erzeugt die Gerbsäure erst nach tagelangem Stehen einen schwachen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Die Elementaranalyse, welcher die Fractionen II, III und IV einzeln unterworfen wurden, ergab folgende Werthe:

Fraction II. 0·3299 Grm. Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet gaben 0·6671 Grm. Kohlensäure und 0·1696 Grm. Wasser.

Fraction III. 0·3038 Grm. Substanz ebenso getrocknet gaben 0·6113 Grm. Kohlensäure und 0·1533 Grm. Wasser.

Fraction IV. 0·2877 Grm. Substanz in der gleichen Weise getrocknet gaben 0·5762 Grm. Kohlensäure und 0·1454 Grm. Wasser.

Um zu ermitteln, ob die Substanz nicht bei höherer Temperatur noch Wasser verliert, wurden die Fractionen III und IV bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

Fraction III. 0·2692 Grm. Substanz gaben 0·5624 Grm. Kohlensäure und 0·1313 Grm. Wasser.

Fraction IV. 0·2732 Grm. Substanz gaben 0·5691 Grm. Kohlensäure und 0·1374 Grm. Wasser.

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich für die im Vacuum getrocknete Gerbsäure die Formel $C_{13}H_{16}O_7$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		Fraction II.	Fraction III.	Fraction IV
C_{13}	54·92	54·99	54·87	54·65
H_{16}	5·63	5·70	5·60	5·61
O_7	39·45	—	—	—

während für die im Kohlensäurestrom bei 100° C getrocknete Substanz sich die Formel $C_{26}H_{30}O_{13} = 2(C_{13}H_{16}O_7) - H_2O$ berechnet, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		Fraction III.	Fraction IV.
C_{26}	56·72	56·86	56·81
H_{30}	5·45	5·40	5·58
O_{13}	37·83	—	—

Da die Gerbsäure durch das Trocknen ihre Löslichkeitsverhältnisse gegen Wasser verändert, insoferne sie in kaltem Wasser fast unlöslich wird und sich in heissem Wasser nur sehr

wenig löst, so lässt sich trotz des Umstandes, dass die übrigen Eigenschaften derselben unverändert bleiben, das Product der Trocknung bei 100° C. nicht mehr als unveränderte Gerbsäure ansehen, sondern muss zum mindesten als ein partielles Anhydrit derselben aufgefasst werden, für welches die Formel C_{26} H_{30} O_{13} den einfachsten Ausdruck darstellen würde.

Zur Gewinnung eines Einblickes in die Constitution der Gerbsäure wurde zunächst die Einwirkung von verdünnten Säuren sowohl, wie auch jene von Barythydrat bei höherer Temperatur studirt. Wie sich erwarten liess, lieferten verdünnte Säuren weder beim fortgesetzten Kochen am Rückflusskühler, noch im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C. auch nur Spuren von Glukose; ebensowenig lieferte die Einwirkung von Barythydrat ein Spaltungsproduct, das als Kohlehydrat anzusprechen gewesen wäre. Gleichwohl bleiben diese Operationen nicht ohne Einwirkung. Verdünnte Säuren liefern eine flockige, braune, in kaltem Wasser unlösliche Substanz, die in Alkohol mit brauner Farbe löslich ist. Es entsteht jedoch stets nur eine so geringe Menge derselben, dass es unmöglich war sie zu untersuchen, umsomehr, als zwei Elementaranalysen zeigten, dass sie je nach den Verhältnissen der Darstellung eine verschiedene Zusammensetzung hat. Beim Kochen der Gerbsäure mit Ätzbaryt im Wasserstoffstrom tritt diese Substanz nicht auf, sondern man erhält nach dem Ausfällen des Baryumhydroxydes eine gelbe Lösung, die mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung gibt, welche beim allmäligen Zusatz von Natriumcarbonat erst schön blau und hierauf violetroth wird. Diese Reaction kommt der Protocatechusäure zu. Wegen Mangels an Substanz war es leider nicht möglich, die bei der ersten Krystallisation des in Rede stehenden Körpers resultirenden, warzenförmigen Krystallagregate weiter zu reinigen, weshalb die Elementaranalyse derselben keine zufriedenstellenden Resultate ergab. Bleibt daher auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei einer weiteren Untersuchung, die wir uns diesbezüglich vorbehalten, die Identität unseres Reactionsproductes mit Protocatechusäure sich nicht bestätigen würde, so erscheint es mit Rücksicht auf die derselben zukommende Reaction doch höchst wahrscheinlich, dass es sich hier um die Bildung von Protocatechusäure handelt.

Behufs Feststellung der Anzahl der in der Gerbsäure vorhandenen vertretbaren Hydroxylgruppen, wandten wir zunächst die Methode von Schiff an, nach welcher das Acetylderivat der Substanz durch Magnesiumoxyd zersetzt wird.

Das Acetylderivat kann man sehr leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit erhalten. Wenn man die Gerbsäure mit Essigsäureanhydrit am Wasserbade erhitzt, so löst sich dieselbe sehr rasch zu einer braungelben Flüssigkeit. Wie wir uns überzeugten, ist ein weiteres Erhitzen nicht mehr nöthig, da man stets Producte von gleichen Eigenschaften erhält. Versetzt man die Lösung mit Wasser, so zersetzt sich das Essigsäureanhydrit allmälig und es fällt ein bräunlichweisser Niederschlag heraus, der nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen im Vacuum eine fast rein weisse Substanz darstellt, die einen kaum merkbaren Stich ins Gelbe hat. Das so erhaltene Acetylderivat ist in Wasser und Äther unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Durch Eisenchlorid wird diese Lösung nicht verändert. Fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so entsteht zwar sofort eine milchige Trübung, aber es setzt sich weder bei vermehrtem Wasserzusatz noch bei längerem Stehen ein Niederschlag ab. Versetzt man jedoch die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Calciumchloridlösung, so ballt sich sofort der Niederschlag zu grossen Flocken zusammen, die sich aus der klaren Lösung absetzen. Beim Auswaschen geht jedoch der Niederschlag wieder durch's Filter, und um dies zu vermeiden muss die Flüssigkeit vorher auf 50—60° C. erhitzt werden, wodurch die Flocken compacter werden, sich etwas dunkler färben und sich dann bequem auswaschen lassen. Man darf jedoch nicht bis zum Sieden erhitzen, da hiedurch die Acetylgerbsäure weich und klebrig wird und sich fest an die Glaswände anlegt.

Die Acetylgerbsäure stellt eine amorphe, beim Zerreiben sehr stark elektrisch werdende gelblichweisse Masse dar, die beim Erhitzen auf 100° C. allmälig erweicht und bei wenig höherer Temperatur zu einer Flüssigkeit schmilzt, die nach dem Auskühlen in dünnen Schichten mit bernsteingelber Farbe durchsichtig ist, in dickeren Schichten jedoch dunkelbraun erscheint. Die Bestimmung des Schmelzpunktes erschien, da die Substanz nur ganz allmälig in den flüssigen Zustand übergeht, unthunlich. Zur

Ermittlung der Zusammensetzung der Acetylgerbsäure wurden 0·2230 Grm. Substanz im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt, wobei sie 0·6550 Grm. Kohlensäure und 0·1044 Grm. Wasser gaben. Hieraus berechnet sich die Formel $(C_{13}H_{14}O_5)(C_2H_3O_2)^2$.

	Berechnet	Gefunden
C_{17}	55·43	55·64
H_{20}	5·43	5·20
O_9	39·14	—

Bei dem Versuche der Zersetzung des Acetylderivates mit Magnesiumoxyd ergab sich, dass dasselbe weder bei gewöhnlichem noch bei höherem Luftdruck damit reagirte. Wir versuchten daher, um die Bestimmung der Anzahl von gebundenen Acetylgruppen vorzunehmen, die Acetylgerbsäure mit Natriumhydroxyd zu zersetzen und durch Destillation der Lösung mit Schwefelsäure die Essigsäure abzuscheiden und zu bestimmen, ein Weg, der jedoch zu so unzuverlässlichen Resultaten führte, dass wir auf die weitere Verfolgung desselben verzichteten.[1] Erschien somit die Acetylgerbsäure zur Ermittlung der Anzahl vertretbarer Hydroxylgruppen unbrauchbar, so liess sich erwarten, dass dies durch die Elementaranalyse des Benzoylderivates möglich sein werde.

Zur Darstellung der Benzoylgerbsäure wurde die Gerbsäure mit geschmolzenem Benzoësäureanhydrit durch mehrere Stunden im Paraffinbade auf etwa 130° C. erhitzt. Die Gerbsäure löste sich langsam zu einer braunen Flüssigkeit. Nach dem Auskühlen wurde die erstarrte Masse mit Äther, der das Benzoylderivat völlig ungelöst lässt, erschöpft, und der Rückstand in Alkohol gelöst, wobei

[1] Der Umstand, dass das Acetylderivat der Gerbsäure in Wasser ganz unlöslich ist, veranlasste uns zu versuchen, ob sich dasselbe nicht zur Reindarstellung der letzteren verwenden lasse. Eine Partie Gerbsäure, die noch mit Äpfelsäure und anderen Substanzen verunreinigt war, wurde acetylirt, das ausgewaschene Product mit frisch gefälltem Bleihydroxyd im Wasserstoffstrom gekocht, ausgewaschen, und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die erhaltene Substanz war jedoch nicht vollkommen rein, da sie kleine Mengen eines in Wasser schwerer löslichen Zersetzungsproductes der Gerbsäure, sowie etwas Essigsäure enthielt, die offenbar als basisch essigsaures Blei zurückgeblieben war, und musste erst neuerdings durch fractionirte Fällung gereinigt werden. Wir verliessen daher wieder diese Methode.

ein kleiner, wahrscheinlich durch Überhitzung veränderter Theil ungelöst blieb. Nach Abscheidung desselben wurde die alkoholische Lösung zum Theil direct am Wasserbade eingedampft, wobei man einen dunkelbraunen Abdampfrückstand erhält, der erst beim Zerreiben hellbraun wird, zum Theil durch Wasser gefällt. Bei letzterer Operation muss ebenso wie bei der Acetylgerbsäure durch Zusatz von Chlorcalcium und Erwärmen der Flüssigkeit die Neigung des Niederschlages zu dauernder Suspension behoben werden.

Man erhält so ein hellbraunes Pulver, das in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol löslich ist, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht verändert wird und das beim Reiben ebenfalls elektrisch wird, jedoch in geringerem Grade als das Acetylderivat. Die Elementaranalyse der bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

1. 0·1185 Grm. Substanz, durch Eindampfen der alkoholischen Lösung erhalten, gaben 0·28645 Grm. Kohlensäure und 0·0516 Grm. Wasser.
2. 0·2940 Grm. Substanz, durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Calciumchlorid in der Wärme und Auswaschen des Niederschlages mit Wasser erhalten, gaben 0·6980 Grm. Kohlensäure und 0·1303 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{13}H_{14}O_5(C_7H_5O_2)^2$.

	Berechnet	Gefunden 1	Gefunden 2
C_{27}	65·91	65·92	64·74 [1]
H_{24}	4·87	4·83	4·92
O_9	29·22	—	—

Für die Formel $C_{26}H_{32}O_{14}$ gerechnet, würden dem Gerbsäuremoleküle sonach vier vertretbare Hydroxylgruppen zukommen und als näherer Ausdruck die Formel $C_{26}H_{28}O_{10}(OH)^4$ berechtigt erscheinen.

[1] Der Umstand, dass die Analyse 2 nicht mit der Analyse 1 und der berechneten Formel übereinstimmt, hat seinen Grund offenbar darin, dass der hiezu verwendeten Substanz durch die längere Berührung mit Wasser, theilweise bei höherer Temperatur, etwas Benzoësäure durch Zersetzung und Auswaschen entzogen wurde.

Mit Rücksicht auf die Erfahrung, dass Körper, welche unvertretene Hydroxylgruppen enthalten, die, ob ihrer leichten Zersetzbarkeit meist unthunliche Substitution durch Halogene gestatten, wenn die Hydroxyle durch Säureradikale vertreten sind, schien es uns angemessen, zu versuchen, ob sich nicht die Acetylgerbsäure bromiren, eventuell nitriren lasse. In der That gelingt dies leicht, wenn man der Lösung der Acetylgerbsäure in Eisessig, oder besser in Essigsäureanhydrit, unter guter Abkühlung tropfenweise Brom oder rauchende Salpetersäure zusetzt. Nach beendeter Reaction fällt man mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure. Sowohl die Brom- als auch die Nitro-Acetylgerbsäure stellt, auf diese Weise erhalten, ein licht orangerothes Pulver dar, welches in Wasser und Äther sehr schwer, in Alkohol leicht mit braunrother Farbe löslich ist. Ganz unlöslich in Wasser sind jedoch diese Körper nicht und namentlich die Nitro-Acetylgerbsäure scheint darin etwas leichter löslich zu sein, da sie dem Wasser einen höchst unangenehmen bitteren Geschmack ertheilt. Auf Platinblech erhitzt, entzündet sich diese letztere Verbindung plötzlich und verpufft schwach. Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrockneten Brom-Acetylgerbsäure ergab folgende Resultate:

1. 0·3737 Grm. Substanz mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt gaben 0·5564 Grm. Kohlensäure und 0·1301 Grm. Wasser.
2. 0·3283 Grm. Substanz gaben mit Salpetersäure und Silbernitrat nach der Methode von Carius behandelt 0·18298 Grm. Bromsilber.
3. 0·3152 Grm. Substanz gaben ebenso 0·17528 Grm. Bromsilber.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{34}H_{37}O_{18}Br_3 + 2(H_2O)$.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C_{34}	40·43	40·60	—	—
H_{41}	4·06	3·86	—	—
O_{20}	31·71	—	—	—
Br_3	23·78	—	23·72	23·73

Es geht hieraus zunächst hervor, dass die Formel der Gerbsäure, wie wir sie oben berechnet haben, zum mindesten verdoppelt werden muss und dass sohin die Zusammensetzung der Gerbsäure durch den Formelausdruck $C_{26}H_{32}O_{14}$, die der Anhydrosäure durch den Ausdruck $C_{52}H_{60}O_{26}$ zu geben sein dürfte.

Was das sonstige Verhalten der Fraxinusgerbsäure anbelangt, so sind wir, so weit das uns zur Verfügung stehende Materiale die weitere Untersuchung bisher gestattete, in der Lage, noch Folgendes anzuführen.

Behandelt man die Gerbsäure mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure, so tritt sofort ein starker und unverkennbarer Geruch nach Chinon auf. Schon Stenhouse[1] hat dies beobachtet, da er angibt, dass in den Blättern von *Fraxinus excelsior* eine Substanz vorhanden ist, aus der man Chinon darstellen kann. Diese Reaction macht es sehr wahrscheinlich, dass die Gerbsäure keinen sogenannten condensirten Benzolkern enthält, sondern dass in dem Molekül derselben blos ein Benzolkern enthalten ist, oder falls mehr als einer vorhanden wäre, die Verbindung derselben keine sehr feste ist.

Wird die Gerbsäure im Kohlensäurestrom in einer kleinen Retorte allmälig erhitzt, so beginnt sie bei etwa 100° C. weich zu werden, ist bei ungefähr 120° flüssig, wird dann wieder dickflüssig und schaumig, bis sie bei etwa 180° wieder ganz dünnflüssig geworden ist. Erst bei etwa 220° beginnt ein gelbliches Öl zu destilliren, was etwa bis 260° dauert. Bei dieser Temperatur ist die Destillation zu Ende. Die Menge des abdestillirten gelblichen Öles ist im Vergleiche zu der Menge der angewendeten Substanz und der zurückbleibenden porösen glänzenden Kohle sehr gering. Es gibt mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung, was wahrscheinlich von beigemengtem Brenzcatechin herrühren dürfte. Wir behalten uns vor, über diese Verhältnisse nach Beschaffung eines grösseren Materialvorrathes noch weitere Untersuchungen anzustellen.

Es wurde früher angegeben, dass die Gerbsäure behufs ihrer Reinigung mit absolutem Alkohol behandelt wurde und dass hiebei ein in Alkohol unlöslicher braunschwarzer Körper zurück-

[1] Pharm. J. a. Transact. 13, pag. 382 u. Pharm. Centralbl. 1854. Nr. 11.

blieb. Die Ausbeute an diesem Körper war so gering, dass wir nur seine elementare Zusammensetzung und sein allgemeines Verhalten gegen Reagentien feststellen konnten, was uns jedoch wenigstens bezüglich seines Verhältnisses zur Gerbsäure selbst aufklärte. Der Körper ist glänzend braunschwarz, ungemein spröde und leicht zerreiblich und im Gegensatze zur Gerbsäure nicht im mindesten hygroskopisch. Im Wasser ist er, wie schon erwähnt wurde, leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit löslich, welche geschmacklos ist und Lackmuspapier nicht verändert. Dieselbe gibt mit Bleiacetat einen braungrünen Niederschlag, der genau dieselbe Farbe hat, welche das gerbsaure Bleioxyd durch Oxydation an der Luft annimmt, und der in Essigsäure löslich ist. Die wässrige Lösung verhält sich gegen Säuren und gegen Kochsalz genau ebenso wie die Lösung der Gerbsäure. Mit Eisenchlorid entsteht in derselben eine schmutzig braungrüne Fällung, welche durch Alkalien blutroth wird, bei grösserem Zusatz derselben sich jedoch zu einer gelbrothen Flüssigkeit löst. Auch Säuren lösen den Niederschlag und zwar mit gelbrother Farbe. In 92—96percentigem Alkohol ist die in Rede stehende Substanz unlöslich, löst sich jedoch schon in nur wenig verdünnterem Alkohol auf. Ebenso verhält sie sich gegen Essigsäure. In Essigsäureäthylester ist sie nur in sehr geringer Menge löslich und ganz unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Auch in Essigsäureanhydrit ist sie fast unlöslich. Aus alkalischer Kupferlösung reducirt sie unter denselben Umständen wie die Gerbsäure Kupferoxydul. Zur Analyse wurde eine Partie im Vacuum, eine andere im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrocknet. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

1. 0·2456 Grm. im Vacuum getrocknet, gaben 0·4726 Grm. Kohlensäure und 0·1234 Grm. Wasser.
2. 0·2562 Grm. im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrocknet, gaben 0·5070 Grm. Kohlensäure und 0·1278 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich für die im Vacuum getrocknete Substanz als einfachster Ausdruck die Formel $C_{13}H_{16}O_8$, für die bei 100° C. getrocknete Substanz die Formel

$$C_{26}H_{30}O_{15} = 2(C_{13}H_{16}O_8) - H_2O$$

		Berechnet	Gefunden
1.	C_{13}	52·00	52.47
	H_{16}	5·33	5·58
	O_8	42·66	—
2.	C_{26}	53·60	53·93
	H_{30}	5·15	5·55
	O_{15}	41·24	—

woraus folgt, dass die Substanz sich zur ursprünglichen Gerbsäure wie eine Säure zum Aldehyd verhält.

Ausser diesem zur Fraxinusgerbsäure in sehr naher Beziehung stehenden Abkömmling beobachteten wir weiters auch die Bildung eines anderen Abkömmlings, der sich immer zu bilden scheint, wenn die (an sich schwach saure) Gerbsäure in neutraler oder sehr schwach alkalischer Lösung bei Luftzutritt am Wasserbade wiederholt eingedampft wird. Es hinterbleibt dann beim Übergiessen mit Wasser eine weiche, klebrige, braune Masse, die am Boden des Gefässes zu einem Kuchen zusammenfliesst. Im Vacuum getrocknet stellt dieselbe eine spröde, braune, harzartige Masse von catechuartigem Ansehen dar. In kaltem Wasser ist dieselbe nur sehr wenig, in heissem etwas mehr löslich, fällt jedoch beim Erkalten in Form einer milchigen Trübung, die sich nach einiger Zeit wieder in eine braune klebrige Masse verwandelt, heraus. Gleichzeitig bildet die Substanz auf der Oberfläche des Wassers stets dünne schillernde Häutchen. Zur Reinigung wurde die Substanz in 96percentigem Alkohol gelöst, wobei ein nicht unbeträchtlicher Rückstand blieb, und durch Wasserzusatz in zwei Fractionen zerlegt. Nur die hiebei gefällte, somit blos in nicht zu verdünntem Alkohol lösliche Substanz haben wir vorerst untersucht. Sie wurde noch mit absolutem Alkohol behandelt, um eine kleine Menge eines darin unlöslichen Körpers abzuscheiden. So gereinigt stellt dieselbe ein braunes Pulver dar, das in absolutem und nicht zu verdünntem Alkohol, in Eisessig und concentrirter Essigsäure und in Essigäther vollkommen löslich, in Wasser, Äther und Benzol dagegen ganz unlöslich ist. Siedendes Wasser löst nur geringe Mengen, die demselben einen

bitteren Geschmack ertheilen, beim Erkalten jedoch wieder als gelblicher Niederschlag herausfallen. In Alkalien löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe, wobei ein schwacher, an Thee erinnernder Geruch auftritt. Die alkoholische Lösung verhält sich gegen Eisenchlorid genau ebenso wie die Gerbsäure und reducirt wie diese alkalische Kupferlösung. Auch liefert dieser Körper in analoger Weise ein Acetyl- und Benzoyl-Derivat. Mit Ätzkali geschmolzen gibt er eine Substanz, die mit Eisenchlorid die Reaction der Protocatechusäure zeigt.

Die im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

1. 0·2322 Grm. Substanz gaben 0·5085 Grm. Kohlensäure und 0·1199 Grm. Wasser.
2. 0·2320 Grm. Substanz gaben 0·5088 Grm. Kohlensäure und 0·1198 Grm. Wasser.

Hieraus würde sich als einfachste Näherungsformel $C_7H_8O_3$ berechnen.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_7	60·00	59·72	59·81
H_8	5·78	5·74	5·73
O_3	34·22	—	—

Den Eigenschaften des Körpers nach zu schliessen ist diese Formel offenbar zu vervielfachen und könnte man sich vorstellen, dass derselbe durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser aus mehreren Molekülen der Gerbsäure entstanden ist, wie aus folgendem Schema erhellt:

$$5\,(C_{13}H_{16}O_7) - (2CO_2 + 4H_2O) = C_{63}H_{72}O_{27} = 9\,(C_7H_8O_3).$$

Zur näheren Charakterisirung des Körpers stellten wir ein Benzoylderivat desselben dar. Zu diesem Ende wurde die Substanz in derselben Weise wie die Gerbsäure mit Benzoësäureanhydrit behandelt, die erhaltene Schmelze zunächst mit Äther, dann mit Alkohol ausgewaschen, sodann in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Die so erhaltene Substanz stellt ein hellbraunes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches,

in Chloroform lösliches Pulver dar, das sich beim Trocknen im Kohlensäurestrom schon bei 120° C. zu schwärzen beginnt, ohne hiebei zu schmelzen. Zwei Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz, von verschiedenen Darstellungen herrührend, ergaben folgendes Resultat:

1. 0·1927 Grm. Substanz gaben 0·4699 Grm. Kohlensäure und 0·0860 Grm. Wasser.
2. 0·1333 Grm. Substanz gaben 0·3281 Grm. Kohlensäure und 0·0604 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich eine procentische Zusammensetzung, welche der Formel

$$C_{35}H_{32}O_{11}, \text{ d. i. } 3\,(C_7H_8O_3) - 2OH + 2(C_7H_5O_2)$$

entspricht.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_{35}	66·88	66·50	67·12
H_{32}	5·09	4·95	5·03
O_{11}	28·03	—	—

Es kommen sonach auf je 3 $(C_7H_8O_3)$ zwei vertretbare Hydroxylgruppen, daher auf 9 $(C_7H_8O_3)$ die Anzahl derselben sechs ist, welches Verhältniss mit dem oben in Rechnung gesetzten Austritte von $4H_2O$ auf 5 $(C_{13}H_{16}O_7)$, welche im ganzen 10 vertretbare Hydroxylgruppen enthalten, auch vollkommen im Einklange steht. Mit Rücksicht auf die oben als wahrscheinlich bezeichnete Formel der Gerbsäure $C_{26}H_{32}O_{14}$ müsste die Formel dieses Abkömmlings zum mindesten den Ausdruck $C_{63}H_{72}O_{27}$ erhalten, in welchem sechs unvertretene Hydroxylgruppen enthalten wären.

Das ätherische Öl.

Bei der Bereitung des wässrigen Decoctes der Blätter von *Fraxinus excelsior* tritt stets ein angenehmer Theegeruch auf, welcher einem mit den Wasserdämpfen entweichenden ätherischen Öle angehört. Die Menge dieses Öles ist jedoch äusserst gering und seine Gewinnung überdies durch die grosse Neigung desselben,

sich zu oxydiren und hiebei unter Annahme eines immer unangenehmer werdenden Geruches zu verharzen, wesentlich erschwert. Um es möglichst vollständig zu gewinnen, müssen die ganz frischen Blätter mit Wasser destillirt werden, und das resultirende, nur schwach opalisirende, aber kein Öl ausscheidende Destillat mit möglichst reinem Äther ausgeschüttelt werden. Man erhält so eine ätherische Lösung des Öles, die nach dem Abdestilliren des Äthers das durch verharzte Producte braun gefärbte Öl hinterlässt.

Die Ausbeuten, die man so erhält, sind ungemein gering, so dass man bemüssigt ist, den meist nur einen schwachen Anflug an der Innenwandung des Destillirkolbens bildenden Destillationsrückstand in Alkohol aufzunehmen. Zur Abscheidung des ätherischen Öles aus der so zunächst resultirenden alkoholischen Lösung wurde dieselbe mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt, hierauf das abgeschiedene Öl abgehoben und aus einem kleinen Kölbchen wiederholt über Chlorcalcium rectificirt, um sofort in kleine, direct für die Elementaranalyse verwendbare Glaskügelchen eingeschmolzen zu werden. Für je 50 Kilo frischer Blätter erhielten wir von so gereinigter Substanz einmal 0·0390 Grm., ein andermal 0·0546 Grm., ein drittes mal 0·0601 Grm. Die erste Substanz stammt von Blättern, die im Anfang des October, die zweite aus solchen die im August und die dritte aus Blättern, die Mitte Juni gepflückt worden waren. Da die Gewinnungsweise in allen Fällen dieselbe war, so können die erhaltenen Quantitäten auch annäherungsweise als ein Mass des Gehaltes der Blätter an ätherischem Öl zu verschiedenen Jahreszeiten angesehen werden und erscheinen zum mindesten die jüngsten Blätter relativ reicher an Öl als die älteren. Das zweimal rectificirte Öl stellt eine farblose Flüssigkeit dar, deren intensiver und sehr angenehmer Geruch lebhaft an den Duft der Syringa-Blüthen erinnert.

Der Siedepunkt der beiden ersten Substanzen war nicht constant, sondern stieg continuirlich von 110—160° C. Da bei so geringen Substanzmengen an ein Fractioniren nicht zu denken war, so begnügten wir uns, je eine Elementaranalyse derselben auszuführen, deren Resultate jedoch eine so ungenügende Über-

einstimmung zeigten, dass wir auf jede Folgerung aus denselben verzichten mussten. [1]

Ganz anders verhielt sich jedoch die dritte Partie. Sie hatte einen constanten Siedepunkt von 175° C. (uncorr.) und bei der Analyse gab dieselbe 0·1538 Grm. Kohlensäure und 0·0628 Grm. Wasser. Die procentische Zusammensetzung führt hienach zu der Formel $C_{10}H_{20}O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	69·75	69·78
H_{20}	11·62	11·59
O_2	18·63	—

Das Öl gehört somit wahrscheinlich zur Classe der Terpene, hat jedoch eigenthümlicherweise die Formel des wasserfreien Terpins, trotzdem es flüssig ist.

Aus den bisher ausgeführten Untersuchungen über die Blätter von *Fraxinus excelsior* (vergl. Gintl l. c.) ergibt sich sonach, dass dieselben in grösster Menge äpfelsauren Kalk und die im obigen näher characterisirte Gerbsäure enthalten. In geringerer Menge finden sich Mannit und Inosit und in noch geringerer Menge Quercitrin, Traubenzucker, ein Gummi und etwas freie Apfelsäure.

Aus dem chem. analyt. Laboratorium der deutschen techn. Hochschule zu Prag. August 1882.

---

[1] Nr. 1 gab 0·1222 Grm. Kohlensäure und 0·0566 Grm. Wasser. Nr. 2 gab 0·0886 Grm. Kohlensäure und 0·0480 Grm. Wasser. Die procentische Zusammensetzung ist somit folgende:

	1.	2.
C	61·01	62·07
H	11·51	13·66

Der Grund dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich in einem geringen Alkoholgehalte dieser zwei Substanzen.

Über den Dopplerit von Aussee.

Von **W. Demel,**
k. k. Oberrealschullehrer in Troppau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1882.)

Der Dopplerit [1] ist bereits wiederholten Untersuchungen unterzogen worden; so studirte besonders v. Schrötter den Dopplerit von Aussee, während sich Kaufmann mit demjenigen von Obbürgen (in Unterwalden) näher beschäftigte.

Einige Reactionen, die ich im Vereine mit Herrn J. Schuler an dem Dopplerit beobachtete, veranlassten uns, den Dopplerit von Aussee abermals zu untersuchen. Eine grössere Partie von Dopplerit verdanken wir der Güte des Herrn Hofrathes Prof. Dr. v. Hochstetter. Die Untersuchung wurde im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien begonnen, und von mir an der Staatsoberrealschule zu Troppau fortgesetzt.

Das zur Untersuchung verwendete Materiale war ein sehr sorgfältig ausgewählter von anhängendem Torf ganz befreiter, völlig homogener Dopplerit. Es wurden zunächst Totalanalysen des reinen Dopplerits vorgenommen, und dieser daher getrocknet. Die Temperatur von 100° C. reicht indessen nicht aus, um ein constantes Gewicht des Doppleritpulvers herbeizuführen; über 120° C. jedoch darf die Trockentemperatur nicht steigen, da sich sonst empyrheumatische Dämpfe entwickeln, obzwar die Gewichtsabnahme nur gering zu nennen ist.

[1] Literatur: v. Schrötter, Wien. Akad. Ber., 1849, Nov. Dec. p. 285.
Gümbel, Leonh. Jahrb. 1858, p. 278.
Deicke, Berg- u. Hüttenm. Ztg., 1858, p. 383.
Kaufmann, Jahrb. d. geolog. Reichsanst., 1865, XV, p. 283.
Rammelsberg, Handb. d. Mineralch., II., 718.

Den Verbrennungsanalysen ging die Bestimmung des Aschengehaltes voran.

1. 1·479 Grm. Substanz gab 0·074 Grm. Asche.
2. 2·267 „ „ „ 0·118 „ „

	1	2	Mittel
Aschengehalt	5·0	5·2%	5·1%

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes diente theils das gewöhnliche Verfahren unter Anwendung von Bleichromat, theils die Methode von Kopfer. [1]

Der verwendete Dopplerit erwies sich als völlig stickstofffrei, der von Schrötter untersuchte enthielt 1·03 Procent Stickstoff.

1. 0·4908 Grm. Substanz gab 0·9638 Grm. CO_2 und 0·243 Grm. H_2O. [2]
2. 0·360 Grm. Substanz gab 0·708 Grm. CO_2 und 0·176 Grm. H_2O.

Nach Abzug von 5·1% Asche ergeben sich folgende Procentzahlen, die hier mit den von Schrötter sowie von Kaufmann und Mühlberg erhaltenen zusammengestellt erscheinen.

	1	2	Schrötter	Kaufm. u. M.
C	56·42	56·51	51·63	55·94%
H	5·80	5·73	5·34	5·20

Trachtet man für die im Dopplerit enthaltene organische Substanz eine Formel zu berechnen, so zeigt sich genügende Übereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und denjenigen der chemischen Formel $C_{12}H_{14}O_6$. [3]

		Berechnet	Gefunden	
C_{12}	143·64	56·69%	56·42	56·51
H_{14} ...	14·00	5·52	5·8	5·73
O_6	95·76	37·79	—	—
	253·40	100·00		

[1] Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der organischen Substanzen von F. Kopfer, Wiesbaden, Kreidel. Zeitschr. f. analyt. Ch. XVII. 1. — B. B. IX, 1377.

[2] Zahlen nach den Rechentafeln von Kohlmann-Frerichs.

[3] Der einfachste Ausdruck würde $C_6H_7O_3$ lauten; mit Rücksicht auf die später zu beschreibende Calciumverbindung nehme ich die Anzahl der

Da bisher die Zusammensetzung der Asche des Dopplerits nicht berücksichtigt wurde, so hat Herr J. Schuler Analysen der Asche des Dopplerits ausgeführt. Bei Befolgung der üblichen Bestimmungs- und Trennungsmethoden wurden folgende Substanzmengen in der Asche gefunden:

CaO	72·67 %
MgO	2·03
K_2O+Na_2O	0·99
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	12·02
SO_3	4·36
Cl	1·09
Unlöslich	6·80
	99·96

Der hohe Kalkgehalt der Asche liess vermuthen, dass das Calciumoxyd im Dopplerit möglicherweise an Kohlensäure gebunden sei; es wurde daher die im Dopplerit vorhandene Kohlensäure direct bestimmt. Hiebei ist bei 110° getrocknetes Doppleritpulver verwendet worden.

1. 1·201 Grm. Substanz gab 0·002 Grm. CO_2.
2. 3·650 „ „ „ 0·006 „ „

In Procenten ausgedrückt:

	1	2
CO_2	0·16	0·16 %[1].

Diese geringen Mengen von Kohlensäure, ebenso wie die ganz unzureichenden Quantitäten von SO_3 und Cl im Verhältnisse zu der im Dopplerit vorhandenen Kalkmenge lassen wohl mit einigem Rechte den Schluss zu, dass der Kalk an die organische Substanz des Dopplerits chemisch gebunden sei.

Bestärkt wird diese Ansicht durch das Verhalten des Dopplerits gegen Kalilauge. Versetzt man in wenig Wasser aufgeschlämmtes Doppleritpulver mit concentrirter Kalilauge, so wird die Masse breiig dick und erwärmt sich stark. Die Kali-

---

Kohlenstoffatome zu 12 an, da eine bestimmte Annahme der Moleculargrösse bei Besprechung dieser Verbindungen gemacht werden muss.

[1] Aus dem Kohlensäuregehalte des Dopplerits ergibt sich für die Elementaranalyse ein Fehler von 0·04 % Kohlenstoff, welcher aber als von sehr geringem Belange vernachlässigt wurde.

lauge erscheint, wie schon Kaufmann beobachten konnte, abgesättigt und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Beim Kochen löst sich der Dopplerit bis auf einen sehr geringen Rückstand zu einer braunrothen dunklen Flüssigkeit, aus welcher nach erfolgter Filtration Säuren einen braunen flockigen Niederschlag fällen. Derselbe wird nach vollständigem Auswaschen und Trocknen schwarz, glänzend und spröde, dem ursprünglichen getrockneten Dopplerit sehr ähnlich.

Die Analyse dieser bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Daten:

Bestimmung des Aschengehaltes:

1. 0·755 Grm. Substanz gab 0·0055 Grm. Asche.
2. 1·266 „ „ „ 0·0095 „ „

	1	2	Mittel
Asche.....	0·72	0·74	0·73 %

Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes:

1. 0·334 Gr. Substanz gab 0·693 Gr. CO_2 und 0·1485 Gr. H_2O.
2. 0·2285 „ „ „ 0·473 „ „ „ 0·10 „ „

Nach Abzug von 0·73 % Asche ergeben die Analysen folgende Procentzahlen:

	1	2
C....	56·86	56·99 %
H....	4·90	4·97

Der Vergleich mit den bei der Analyse des Dopplerits erhaltenen Zahlenwerthe lehrt, dass der Kohlenstoffgehalt des alkalischen Extractes grösser ist als derjenige der organischen Substanz des Dopplerits; doch beträgt bei allen durchgeführten Analysen diese Differenz nur etwa 0·5 %, während sie bei den von Kaufmann und Mühlberg angestellten Analysen des Dopplerits von Obbürgen und seines alkalischen Extractes bis zu 2·5 % reicht.

Unstreitig übt die Kalilauge einen verändernden Einfluss auf die organische Substanz des Dopplerits aus; denn die Berechnung der eben gegebenen Zahlenwerthe führt zu der Formel $C_{12}H_{12}O_6$ für den alkalischen und gefällten Extract.

	Berechnet		Gefunden	
C_{12} ...	143·64	57·13 %	56·86	56·99 %
H_{12} ...	12·00	4·77	4·90	4·97
O_6	95·76	38·10	—	—
	251·40	100·00		

Die alkalische Lösung des Dopplerits gibt mit Kalksalzlösungen einen braunen kalkhaltigen Niederschlag; zur Darstellung dieser Substanz wurde eine solche Lösung des Dopplerits nach starker Verdünnung und Filtration mit einer Lösung von reinem Chlorcalcium versetzt, und der gebildete braune amorphe Niederschlag durch Decantation längere Zeit ausgewaschen, bis die über der Fällung stehende klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, neutrale Reaction angenommen hatte. Die gefällte Calciumverbindung bildete nach dem Trocknen eine schwarzbraune, dem trockenen Dopplerit ähnliche Masse.

Obzwar während des Auswaschens die Kohlensäure der Luft möglichst abgehalten wurde, so war doch zu befürchten, dass sich in der Flüssigkeit Calciumcarbonat gebildet haben könnte; die Analyse des Niederschlages wurde daher so durchgeführt, dass zunächst ein Gehalt an $CaCO_3$ ermittelt wurde. Die durch Zersetzung mittelst Salzsäure ausgeführte directe Kohlensäurebestimmung führte zu folgenden Resultaten:

1. 0·836 Grm. Substanz gab 0·010 Grm. CO_2.
2. 0·956 „ „ „ 0·0115 „ „

	1	2
CO_2	1·19	1·2 %

Diese Zahlen entsprechen einem Gehalte von 2·71 % $CaCO_3$ in der Calciumverbindung der organischen Substanz des Dopplerits.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Calciumbestimmung.

1. 0·1735 Gr. Substanz gab 0·333 Gr. CO_2 und 0·067 Gr. H_2O.
2. 0·235 „ „ „ 0·450 „ „ „ 0·089 „ „
3. 0·956 „ „ „ 0·1125 Gr. CaO.
4. 0·836 „ „ „ 0·0983 „ „

Die vorstehenden Daten ergeben nach Abzug der einzelnen Werthe für Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff, die aus den

2·71% $CaCO_3$ berechnet werden, folgende Procentzahlen, die auf die chemische Formel $C_{24}H_{22}CaO_{12}$ schliessen lassen. [1]

	Berechnet		Gefunden			
			1	2	3	4
C_{24} ...	287·28	53·52%	53·56	53·34	—	—
H_{22} ...	22·0	4·09	4·40	4·32	—	—
Ca ...	39·9	7·43	—	—	7·52	7·52
O_{12} ..	187·52	34·96	—	—	—	—
	536·70	100·00				

Unzweifelhaft ist die aus dem Dopplerit isolirte Substanz $C_{12}H_{12}O_6$ als Säure aufzufassen, welche Ansicht aus dem Verhalten gegen Kalilauge und aus der salzartigen Verbindung mit Calcium wohl zugenüge hervorgeht.

Die Calciumverbindung ist anscheinend durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen in zwei Molekülen der Säure gegen ein Atom Calcium entstanden. Über die Moleculargrösse aller hier genannten Verbindungen kann nichts Bestimmtes angeführt werden.

In der Erwartung, durch Verschmelzung des Dopplerits mit Alkalien nennenswerthe Resultate erzielen zu können, wurden je 30 Grm. Dopplerit mit der sechsfachen Menge Ätzkali in der Silberschale verschmolzen; nach dem Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein schwarzer körniger Rückstand vollständig aus. Davon wurde die wässerige braungefärbte Lösung getrennt, hierauf mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei sich ein braunes Harz ausschied; das Filtrat hievon gibt mit Bleizucker und auch mit Bleiessig schmutziggelbe

[1] In der folgenden Zusammenstellung enthält die erste Columne die aus den Analysen 1 und 3 sich zunächst ergebenden Procentzahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Calcium. Die Berechnung wurde dann, wie folgt, ausgeführt:

C	52·34	—0·32%	=	52·02	und auf 100 gerechnet:	53·56
H	4·29	—	=	4·29	„ „ „	4·40
Ca ...	8·40	— 1·08	=	7·32	„ „ „	7·52
O	34·97	— 1·31	=	33·66	„ „ „	34·52
	100·00	2·71% $CaCO_3$		97·29	„ „ „	100·00

Niederschläge, die mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Durch wiederholte Darstellung und Zersetzung der Bleiverbindung erhält man schliesslich weisse Krystallblättchen, die durch ihren Wassergehalt, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und Natriumcarbonatlösung und durch die vor dem Schmelzpunkte (199—201° uncorr.) erfolgende theilweise Sublimation, als Protocatechusäure erkannt wurden.

Die quantitative Analyse der harzartigen und der anderen bei der Verschmelzung erhaltenen dunkel gefärbten Substanzen ergab zwar keine constanten, jedoch sehr hohe Zahlen für den Kohlenstoffgehalt (über 70% C).

Ein mit Ulmin (aus Rohrzucker dargestellt), auf gleiche Weise ausgeführter Schmelzversuch mit Ätzkali, gab ganz analoge Resultate; auch hier wurde Protocatechusäure als Schmelzproduct nachgewiesen. Die letztere fand ich als Zersetzungsproduct der Humussubstanzen bei der Kalischmelze in der Literatur nirgends angeführt. Ausserdem bildeten sich beim Verschmelzen des Ulmins ebenfalls schwarz gefärbte amorphe organische Massen von hohem Kohlenstoffgehalte. [1]

Für den Dopplerit selbst ist es, mit Rücksicht auf die chemische Beschaffenheit seiner Asche, nicht möglich, eine chemische Formel aufzustellen, obzwar die in ihm enthaltene organische Substanz eine constante Zusammensetzung besitzt; indessen geht aus den mitgetheilten analytischen Bestimmungen hervor, dass diese organische Substanz jedenfalls an Calcium im Dopplerit gebunden ist.

Aus der Ähnlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen mit den Humussubstanzen im Allgemeinen, sowie auch aus der Entstehungsweise des Dopplerits in den Torflagern (Gümbel erklärt den Dopplerit für homogenen Torf), kann man den Dopplerit wohl als das Calciumsalz einer oder mehrerer Säuren aus der Reihe der Humussubstanzen betrachten.

Uber ein besonderes Zersetzungsproduct des Dopplerits hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können.

---

[1] In Übereinstimmung mit Mulder, siehe Gmelin-Kraut, Handb. d. organ. Ch., IV. Bd., II. Abth., pag. 1861 (Jahrgang 1866).

Über das Cinchonin.

Von Dr. **H. Weidel** und **K. Hazura.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1882.)

Die bei der Oxydation des Cinchonins entstehenden Verbindungen sind schon des öfteren Gegenstand von umfassenden Untersuchungen gewesen, und besonders ist die vom Cincholepidin[1] derivirende Cinchoninsäure, welche durch die energische Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure etc. auf das Cinchonin gebildet wird, sowie jene Pyridinabkömmlinge (Pyridintricarbonsäure, Cichomeronsäure), welche weiterhin aus dieser Säure entstehen, eingehend studirt worden, während ein zweites neben Cinchoninsäure entstehendes Product keine Bearbeitung erfahren hat.

Die Menge der Cinchoninsäure, welche durch Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure oder übermangansaurem Kali entsteht, ist verhältnissmässig gering, wohl aber wird sie als Hauptproduct und in einer Ausbeute bis zu 51% erhalten, wenn man die Oxydation nach den Angaben von Königs[2] oder Skraup[3] mit Chromsäure vornimmt. Neben Cinchoninsäure bilden sich nach Skraup kleine Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und als zweites Hauptproduct eine reichliche Menge eines sauren bräunlichen Syrups, welchen er jedoch nicht weiter untersuchte.

Skraup hat eine eingehende Bearbeitung dieses Körpers in Aussicht gestellt, doch sind seither mehr als drei Jahre vergangen, ohne dass er hierüber weitere Mittheilungen gemacht hätte. Wir haben indess, um eine Collision zu vermeiden, keine umfassende Untersuchung dieses Productes ausgeführt, sondern haben nur

---

[1] Monatshefte f. Chemie. III., pag. 76.

[2] Berl. Ber. XII., pag. 97.

[3] Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften 1879. Juli-Heft.

das Verhalten desselben bei der Destillation mit Zinkstaub studirt, weil die Tetrahydrocinchoninsäure bei dieser Behandlungsweise eine befriedigende Ausbeute an Cincholepidin liefert, wie der Eine [1] von uns gezeigt hat. Es waren daher von dieser Reaction, bei analogem Verlaufe, Aufschlüsse über die Natur des Syrups zu erwarten.

Die Hauptschwierigkeit lag, wie schon von vorneherein zu erwarten war, in der Reindarstellung des syrupösen Productes, beziehungsweise in der vollkommenen Abscheidung der Cinchoninsäure daraus. Die grossen Quantitäten, die von dieser Säure zu früheren Arbeiten hergestellt wurden, lieferten als Nebenproduct reichliche Massen des rohen Syrups (2·5 Kilo), so dass eine auch mit grossen Verlusten verbundene Reinigung desselben ermöglicht war. Das Verfahren, nach welchem wir die Cinchoninsäure, respective die Darstellung des Syrups vorgenommen haben, wollen wir nun beschreiben.

Die Oxydation des Cinchonins wurde in Portionen zu 300 Grm. mit der von Skraup ermittelten Menge von Chromsäure ausgeführt. Nach vollendeter Einwirkung wurde das Chromoxyd mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag öfter mit ammoniakalischem Wasser ausgekocht, endlich abgepresst und die vereinigten Filtrate eingedampft. Während des Abdampfens, namentlich aber sobald die Lösung concentrirter wurde, konnte eine erhebliche Ammonentwicklung wahrgenommen werden,[2] auch nahm die Flüssigkeit, wie schon Skraup beobachtet hat, eine entschieden sauere Reaction an. Bei weiterem Abdampfen tritt endlich ein Punkt ein, bei welchem sich haarfeine, glänzende Krystalle abzuscheiden beginnen. Wird jetzt erkalten gelassen, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von Cinchoninsäure, welche völlig frei von schwefelsaurem Ammon ist. Die von der Säure durch Absaugen getrennte Lauge liefert, weiter concentrirt, Krystallisationen, welche immer reicher an Ammonsulfat werden. Diese Gemische können durch Behandlung mit kaltem Wasser leicht getrennt werden. Das aus der Lösung gewonnene schwefelsaure

---

[1] Monatshefte f. Chem. III, pag. 75.

[2] Eine Lösung von Cinchoninsäure in Ammoniak zerlegt sich beim Abdampfen fast vollständig.

Ammon wird mit Alkohol gewaschen, welcher gleich verwendet wird, um die schliesslich erhaltenen letzten, ziemlich dicken Laugen (dieselben wurden möglichst lang auf dem Wasserbade eingetrocknet) zu extrahiren, wodurch noch eine ziemliche Quantität des Sulfates abgeschieden wird. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt ein brauner, dünner Syrup, aus welchem sich noch Cinchoninsäure abscheidet; wird diese wieder entfernt, so behält man schliesslich eine dicke, braune, nicht mehr krystallisirende Masse zurück. Dieselbe wird nun in viel Wasser gelöst; hiebei scheidet sich eine geringe Menge eines fast schwarzen, harzigen Productes ab. Die filtrirte Lösung wird hierauf mit einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt so lange im Sieden erhalten, bis absolut keine Ammoniakentwicklung mehr wahrzunehmen ist. Diese Behandlung bezweckt die Umwandlung der vorhandenen Ammonsalze in die Barytsalze und die Zerlegung der letzten Reste des schwefelsauren Ammons. Die Lösung, welche nach dem Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure erhalten wird, ist von hellgelber Farbe. Man versetzt sie (nachdem sie auf ein kleines Volum gebracht wurde) mit Kupfervitriol so lange, als schwefelsaurer Baryt ausfällt und lässt sie dann in mässiger Wärme während einiger Tage stehen. Nun scheiden sich die letzten Reste der vorhandenen Cinchoninsäure in Form des charakteristischen, fast unlöslichen Kupfersalzes ab. Das leicht lösliche Kupfersalz des zweiten Oxydationsproductes des Cinchonins wird von dem Niederschlag getrennt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer (durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit) wird endlich mit kohlensaurem Blei behufs Entfernung der Schwefelsäure abgesättigt. Die Lösung ist, nachdem sie entbleit ist, lichtweingelb gefärbt, wird in einer Wasserstoffathmosphäre eingedampft, um einer Braunfärbung vorzubeugen und hinterlässt dann einen honigartigen Syrup, welcher durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle von noch hellerer Nuance erhalten werden kann.

Das so dargestellte Product bildet eine sauere, gleichzeitig bitter schmeckende, durchsichtige, aschenfreie, syrupöse Substanz, welche unter der Luftpumpe zu einer äusserst zerfliesslichen, weichen, gummiartigen Masse eintrocknet, die, trotzdem sie fast ein Jahr gestanden hatte, nicht krystallisirte.

Cinchoninsäure konnte in derselben durch essigsaures Kupfer und durch Platinchlorid nicht nachgewiesen werden.

Weder die wässerige, noch die mit einem Alkali genau neutralisirte Lösung gab mit Metallsalzen Niederschläge. Carbonate werden nur allmälig in der Siedhitze zerlegt. Die Salze sind, wie Skraup angibt, sehr zerfliesslich, und wir konnten sie wenigstens nicht in krystallisirtem Zustande erhalten. Aus diesem Grunde haben wir die Analyse des Syrups, sowie auch die der Salze unterlassen, weil wir den Beweis, dass die Substanz ein einheitliches Product ist, nicht erbringen konnten.

Von Wichtigkeit war zu constatiren, ob in dem Syrup noch Reste vorhanden sind, welche bei der weiteren Oxydation Cinchoninsäure liefern.

Die zahlreichen Versuche, die wir unter den verschiedensten Bedingungen, mit wechselnder Menge der Oxydationsmittel ausgeführt haben, lieferten jedoch niemals Cinchoninsäure oder Pyridintricarbonsäure. (Auf die Untersuchung anderer hiebei entstehender Körper sind wir nicht eingegangen.)

Aus diesen negativen Resultaten können wir, wie wir glauben, den Schluss ziehen, dass in dem syrupösen Producte, Theile der Cinchoninsäure gebenden Hälfte des Cinchonins nicht anwesend waren.

Wir erhielten nur bei tagelanger

Einwirkung von Salpetersäure

eine kleine Menge einer vom Chinolin derivirenden Substanz, die wir näher charakterisiren wollen.

Der möglichst entwässerte Syrup löst sich leicht in Salpetersäure auf und entwickelt beim Erwärmen grosse Menge rother Dämpfe; setzt man das Kochen unter Erneuerung der verdampften Salpetersäure so lange fort, als die Gasentwicklung anhält, so hinterbleibt nach dem Verjagen der Säure eine lichtgelbe zähe Masse, welche, mit grossen Mengen Wasser angerührt, theilweise krystallisirt. Sobald eine Vermehrung der Ausscheidung nicht mehr eintritt, wird sie von der Lösung, welche nach dem Eindampfen bei der weiteren Behandlung mit Salpetersäure noch etwas von der Substanz liefert, getrennt. Die Verbindung wird

in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Wasser gefällt um sie von den Verunreinigungen zu befreien. Diese Operation muss öfters vorgenommen werden. Schliesslich wird sie noch in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Essigsäure gefällt.

So dargestellt bildet das Nitroproduct ein weisses, glanzloses Pulver, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, als ein Aggregat von dünnen Blättchen, deren Formen nicht bestimmbar sind, erscheint. Es ist in kaltem und heissem Wasser nahezu unlöslich, auch Äther, Benzol, Xylol etc. nehmen nur wenig davon auf. Leicht ist die Substanz nur in verdünnten Mineralsäuren, besonders aber in Eisessig löslich. Sie ist in Kalilauge mit licht-, in Ammoniak mit intensivgelber Farbe löslich (beim Erhitzen tritt Abscheidung der Substanz ein), essigsaures Blei erzeugt in dieser Lösung einen gelbgefärbten, undeutlich krystallinischen Niederschlag, welcher im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist. Salpetersaures Silber ruft einen gelatinösen Niederschlag hervor, der selbst nach langem Kochen nicht krystallinisch wird. Durch diese Reactionen ist die Substanz von der Chinolsäure [1] eines der Producte, welches durch die Behandlung des Cinchonins mit Salpetersäure gebildet wird, unterschieden. Das Nitroproduct sublimirt theilweise und schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt der vollkommen reinen Verbindung liegt weit über 300° Nicht ganz reine Proben beginnen schon um 270° zu schmelzen.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten, krystallwasserfreien Verbindung gaben folgende Werthe:

I. 0·3471 Grm. Substanz gaben 0·7239 Grm. Kohlensäure und 0·1018 Grm. Wasser.

II. 0·1633 Grm. Substanz gaben 21·2 CC. Stickstoff bei 18° C. und 745·1^{mm}.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	56·88	—
H	3·26	—
N	—	14·69.

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche sich für ein Nitrooxychinolin berechnen lassen ($C_9H_5\left(\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right)N$) vollkommen überein.

[1] Ber. d. kais. Akad. d. Wissenschft. 1874.

$C_9H_6N_2O_3$	Gefunden
C — 56·84	56·88
H — 3·15	3·26
N — 14·73	14·69

Für die Auffassung des Körpers als Nitroproduct spricht auch der Umstand, dass er mit Kali geschmolzen, salpetrigsaures Kali bildet.

Das Nitrooxychinolin gibt mit Basen sowohl, als auch mit Säuren Verbindungen, letztere sind äusserst zersetzlich. Wir haben, um einerseits die Formel festzustellen, anderseits um ein Identificiren des Nitroproducts in Hinkunft zu ermöglichen, das Platindoppelsalz genauer untersucht und hierauf die ganze Menge der Substanz verwendet. (Aus 300 Grm. des dicken Syrups entstanden nur 5 Grm. des Nitrooxychinolins.)

Platindoppelverbindung. Aus der Lösung des Nitroproducts in concentrirter Salzsäure scheidet sich bei Zugabe von Platinchlorid nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist in grossen Quantitäten concentrirter Salzsäure löslich. Beim allmäligen Verdunsten dieser Lösung unter der Luftpumpe über Kalk scheidet sich die Doppelverbindung in grossen, glänzenden, rothgelb gefärbten, monoklinen Säulen ab. Die Krystalle werden durch feuchte Luft getrübt und werden endlich durch diese, wie auch durch Wasser in ihre Componenten zerlegt. Herr Dr. Březina war so gütig, die krystallographische Untersuchung vorzunehmen, worüber er Folgendes berichtet:

Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a:b:c = 0·9705:1:0·8806$; $\eta = 96° 20·4'$.

Formen: $b(010)$, $c(001)$, $m(110)$, $p(111)$, $q(\bar{1}11)$.

Winkel:

Flächen		Rechnung		Messung	
mb	110 . 010	46°	2′	46°	2′
bq	110 . $\bar{1}11$	55	30·5	55	30·5
mc	110 . 001	85	26	85	26
cq	001 . $\bar{1}11$	54	24	54	17

Optische Orientirung: eine optische Axe fast genau senkrecht zur Basis *c*. Schema: $(100)ba = 83° 40' — ((38° 0'))Na$.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten, krystallwasserfreien Verbindung ergab Zahlen, welche die gegebene Formel des Nitroproducts bestätigen.

I. 0·4368 Grm. Substanz gaben 0·1069 Grm. Platin.

II. 0·3075 „ „ „ 0·3399 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$(C_9H_6N_2O_3+HCl)_2+PtCl_4$
Pt	24·47	—	24·63
Cl	—	27·35	26·98

Destillation des syrupösen Productes über Zinkstaub.

Die vortheilhafteste Ausbeute erhielten wir, als wir ein auf dem Wasserbade getrocknetes Gemenge von einem Theil des syrupösen Productes (von welchem eine Wasserbestimmung zeigte, dass es circa 35% Wasser enthielt) mit acht Theilen Zinkstaub in kleinen Portionen destillirten. Die Temperatur muss langsam gesteigert werden. Anfänglich entweichen grosse Mengen Wasserdampf, dann destillirt ein hellgelb gefärbtes Öl und schliesslich tritt die Bildung schwerer weisser Dämpfe ein, welche sich in dem vorgelegten Kühler zu einer braunen, dicken Flüssigkeit verdichten. Im Rohdestillat, welches den charakteristischen Geruch der Thierölbasen besitzt, ist auch kohlensaures Ammon, Pyrrol und pyrrolartige Substanzen vorhanden. Diese Körper sind offenbar Producte einer tiefgehenden Zersetzung und wurden desshalb vorerst entfernt. Am besten gelingt dies durch Behandlung der Lösung des Öles in verdünnter Schwefelsäure mit kleinen Mengen Chromsäure, wodurch ein sprödes, dunkles Harz ausgeschieden wird, welches leicht entfernt werden kann. Durch Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf werden die Basen in wesentlich reinerer Form erhalten. Die aus dem Wasser mit Ätzkali vollkommen abgeschiedenen und getrockneten Öle waren fast unempfindlich gegen Licht und Luft und konnten durch oftmaliges Fractioniren in drei Partien gesondert werden, u. zw.:

Fraction *A* (geringste Menge) von 100° bis 130° C. übergehend, scheinbarer Siedepunkt 120° C.

Fraction *B* (bedeutendste Menge) von 130° bis 180° C. übergehend, scheinb. Siedepunkt zwischen 160 — 170°.

„ *C* (in etwas geringere Menge als *B*) von 180° bis 250° C. übergehend, scheinbarer Siedepunkt zwischen 230° bis 240°.

Ein ganz kleiner Antheil endlich destillirte erst über 250. Er färbte sich bald dunkel und gab, als er neuerlich mit Chromsäure in der schwefelsauren Lösung behandelt wurde, wieder die harzige Ausscheidung und späterhin Basen, welche die Siedepunkte der Fraction *C* besassen und daher mit dieser vereint wurden.

Eine vollkommene Trennung der einzelnen Basen war durch Fractioniren nicht zu erzielen, wir haben daher versucht, aus den Platindoppelsalzen zu reinen Verbindungen zu gelangen. In der That konnten wir aus den erhaltenen basischen Ölen drei verschiedene Platindoppelsalze gewinnen, aus welchen drei verschiedene Basen gewonnen wurden.

Diese mühevolle Trennungsmethode wollen wir nicht im einzelnen beschreiben, sondern nur anführen, dass die in concentrirter Salzsäure gelösten Partien *A*, *B* und *C* auf Zusatz von Platinchlorid die schwerlöslichen Platindoppelverbindungen gaben, welche aus Salzsäure umkrystallisirt successive folgende Fractionen lieferten:

A gab	Ein in Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Doppelsalz (*a*)	Eine Krystallisation, in welcher zwei verschiedene Formen wahrzunehmen waren (*b*)	Eine geringe Quantität eines in Prismen krystallisirenden Salzes (*c*)
B gab	Eine gemischte Krystallisation, in welcher dieselben Formen wie in (*b*) beobachtet wurden. Sie war offenbar mit *b* identisch	Eine in allen vollkommen mit *c* identische Ausscheidung (Hauptmenge)	Eine aus Prismen und feinen Blättchen bestehende Fraction (*d*)
C gab	Eine mit (*d*) identische Ausscheidung	Eine aus feinen Blättchen und haarförmigen Nadeln bestehende Fraction (*e*), welche viel heller als die andere Krystallisation gefärbt war	Eine harzige Ausscheidung (*f*)

Die leicht als gleichartig zu bezeichnenden Fractionen wurden vereint und für sich weiter umkrystallisirt; so konnten dann aus den vereinigten (*b*) und (*d*) durch oftmaliges Krystallisiren noch Doppelverbindungen gewonnen werden, die identisch mit *a* und *c*, beziehungsweise identisch mit *e* und *c* waren. Endlich wurde ein nicht weiter zerleglicher Rest erhalten, aus welchem die Basen wieder dargestellt wurden. (Nach dem Fractioniren wurden die einzelnen Partien, wie vorhin durch die Platinverbindungen weiter getrennt.) Auf diese Art wurden schliesslich drei typisch verschiedene Doppelsalze (*a*), (*c*) und (*e*) erhalten, abgesehen von (*f*), welches in so geringer Menge vorhanden war, dass an die Untersuchung des braunen, leicht zersetzlichen Öles, welches daraus abgeschieden war, nicht gedacht werden konnte. Aus der Lösung der einzelnen Platindoppelsalze wurde das Platin mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die salzsaure Verbindung lieferte endlich, durch Kali zersetzt, die Basen, die nach der Destillation (die Hauptmenge ging jetzt schon innerhalb weniger Grade über) nochmals in die Platinverbindungen verwandelt und oft umkrystallisirt wurden. Die nun vollkommen rein und homogen erhaltenen Salze lieferten auch die Basen in völlig reinem Zustande, und zwar erhielten wir

aus dem Doppelsalze *a* eine unter 120° C. siedende Base.
„ „ „ *c* „ bei 161—164° C. siedende Base.
„ „ „ *e* „ „ 232—245° „ „

Untersuchung der unter 120° siedenden Base.

Die Menge derselben war sehr gering. Sie besass den charakteristischen Geruch und die äusseren Eigenschaften des Pyridins. Sie wurde durch Salzsäure farblos in Lösung gebracht und lieferte ein, in heissem Wasser ziemlich lösliches Platindoppelsalz, dasselbe war auch in einer grösseren Menge concentrirter Salzsäure beim anhaltenden Erhitzen löslich und schied sich beim langsamen Verdunsten derselben unter der Luftpumpe über Kalk in grossen, stark glänzenden, dicken Prismen ab, deren krystallographische Constanten von Herrn Dr. Březina ermittelt wurden. Seine Angaben sind:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a:b:c = 1{\cdot}5726:1:0{\cdot}9842$.

$\xi = 88° 24'$; $\eta = 96° 7{\cdot}3'$; $\zeta = 95° 6{\cdot}9'$.

Formen: $a(100)$, $c(001)$, $d(\bar{2}01)$, $m(110)$, $n(1\bar{1}0)$, $r(111)$, $p(\bar{1}11)$, $q(\bar{1}\bar{1}1)$.

Winkel:

Fächen		Rechnung		Messung	
am	(100) . (110)	53°	55′	54°	0′
an	(100) . (1$\bar{1}$0)	60	59	61	6
ac	(100) . (001)	84	0	84	22
ād	($\bar{1}$00) . ($\bar{2}$01)	40	49	40	48
āp	($\bar{1}$00) . ($\bar{1}$11)	72	20	72	9
cm	(001) . (110)	87	45	88	6
mp	(110) . ($\bar{1}$11)	69	17	69	12
cn	(001) . (1$\bar{1}$0)	85	42	85	58
pd	($\bar{1}$11) . ($\bar{2}$01)	48	8	48	7

Optische Orientirung: Negative Bisectrix nahe senkrecht zu *a* (100); Axenebene nahe senkrecht zur Zone *am*; Axenwinkel ((59° 54′))Na.

Die Analyse des Doppelsalzes gab Werthe, welche mit jenen der Platindoppelverbindung des Pyridins vollkommen übereinstimmen. Das Salz ist Krystallwasserfrei.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·3978 Grm. Substanz gaben 0·3130 Grm. Kohlensäure und 0·0779 Grm. Wasser.

II. 0·4206 Grm. Substanz gaben 0·1440 Grm. Platin.

III. 0·2728 „ „ „ 0·4148 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

I.	II.	III.	$(C_5H_5N+HCl)_2+PtCl_4$
C.....21·46	—	—	21·15
H ..... 2·17	—	—	2·11
Pt ..... —	34·24	—	34·26
Cl ..... —	—	37·61	37·54

Obzwar die Analyse für die Identität mit dem Platindoppelsalze des Pyridins sprach, so haben wir doch, da eine genaue Siedepunktsbestimmung der geringen Quantität wegen nicht aus-

geführt werden konnte, die vorliegende Platinverbindung mit der aus reinem Pyridin, welches aus animalischem Theer gewonnen war, verglichen. Herr Dr. Březina nahm den krystallographischen Vergleich vor und fand, dass die Krystalle, welche diesmal in Zwillingen abgeschieden waren und bei oberflächlicher Betrachtung kaum eine Ähnlichkeit mit der früher beschriebenen Verbindung hatten, mit ihr vollkommen identisch sind. Er theilt hierüber mit:

Krystallsystem und Elemente wie bei der vorigen.
Formen: $a(100)$, $d(\bar{2}01)$, $p(\bar{1}11)$, $q(\bar{1}\bar{1}1)$
Zwillingsbildung $\{b(010)\}$ Juxtaposition.
Winkel:

Flächen		Rechnung		Messung	
$\bar{a}d$	$(\bar{1}00) . (\bar{2}01)$	40°	49′	40°	48′
$\bar{a}p$	$(\bar{1}00) . (111)$	72	20	72	18
pd	$(\bar{1}11) . (\bar{2}01)$	48	8	48	2
qd	$(\bar{1}\bar{1}1) . (\bar{2}01)$	42	53	42	52
$\bar{a}q$	$(\bar{1}00) . (\bar{1}\bar{1}1)$	66	43	66	38
$p\bar{q}$	$(\bar{1}11) . (\bar{1}\bar{1}1)$	97	42	97	48
$\bar{p}\{p\}$	$(1\bar{1}\bar{1}) . \{\bar{1}11\}$	78	5	77	56
$a\{\bar{a}\}$	$(100) . \{\bar{1}00\}$	9	57	10	4

Die vollkommene Uebereinstimmung der Winkel an den Krystallen der beiden Doppelsalze beweist, dass die aus dem Syrup stammende, unter 120° siedende Base wirklich Pyridin ist.

Untersuchung der bei 162—164° C. siedenden Base.

Dieselbe stellt im reinsten Zustande eine farblose, stark dispergirende Flüssigkeit dar, welche sich in Berührung mit Luft am Lichte nicht verändert. Sie besitzt einen dem Pyridin ähnlichen, aber weniger durchdringenden Geruch. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol etc. Wasser nimmt in der Kälte wenig, in der Wärme fast nichts auf. Bei dem Barometerstand von 750·4 Mm. siedet sie bei 162·6° C. (uncorrigirt). Das aussen bei 77° angebrachte zweite Thermometer gab 37·8° an, folglich rechnet sich der corrigirte Siedepunkt zu 165·9° C.

Die Werthe, welche bei der Analyse gefunden wurden, sind:

I. 0·1797 Grm. Substanz gaben 0·5146 Grm. Kohlensäure und 0·1338 Grm. Wasser.

II. 0·2108 Grm. Substanz gaben 0·6058 Grm. Kohlensäure und 0·1617 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	78·10	78·41
H	8·27	8·52

Diese Zahlen stimmen mit den Prozentzahlen, welche sich aus der Formel (C_7H_9N) Lutidin rechnen, vollkommen überein:

	Gefunden im Mittel	berechnet
C	78·24	78·50
H	8·39	8·41

Die Formel wird durch die Bestimmung der Dampfdichte und durch die Analyse zweier Verbindungen bestätigt.

Die Dampfdichte, welche nach der von G. Goldschmiedt angegebenen Modification bestimmt wurde, ergab:

Angewandtes Quecksilber	(A)	1190·5 Grm.
Ausgeflossenes Quecksilber	(B)	449·4 „
Temperatur des Bades	(T)	210° Cel.
Anfangstemperatur	(t)	25·1° „
Barometerstand	(P)	742·9^{mm}
Höhe der wirksamen Säule	(h_T)	79^{mm}
Gewicht der Substanz	(G)	0·0874 Grm.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte der Base (bezogen auf Wasserstoff) zu 52·1, berechnet (C_7H_9N) — 53·5.

Die Base verbindet sich mit Jodmethyl. Die Salze derselben sind sehr leicht löslich. Wir haben eingehend die Doppelverbindungen untersucht.

Platindoppelverbindung. Dieselbe scheidet sich aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zugabe von Platinchlorid in Form eines orangerothen Niederschlages ab. Derselbe ist in heissem Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure erst nach längerem Erhitzen löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich

die Verbindung beim langsamen Verdunsten unter der Luftpumpe in prächtig glänzenden, gelbrothen monoklinen Tafeln ab, welche von Herrn Dr. Březina auf die krystallographischen Verhältnisse untersucht wurden.

Die Resultate sind:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a:b:c = 0{\cdot}9064:1:0{\cdot}7511$ $\eta = 120°\ 34{\cdot}6'$.

Formen: $b(010)$, $c(001)$, $g(011)$, $d(\bar{2}01)$, $m(110)$, $p(\bar{1}11)$.

Winkel:

Flächen		Rechnung		Messung	
bm	(010) . (110)	52°	2′	51°	59′
cd	(001) . ($\bar{2}$01)	83	22	83	31
mc	(110) . (001)	66	21	66	23
cp	(001) . ($\bar{1}$11)	59	0	59	0
cg	(001) . (011)	32	53	32	50

Optische Orientirung: Optische Axen in der Symmetrieebene. Schema: (100) $b\underline{a} = 59°25{\cdot}4$ — ((12°21))Na.

Die Analysen der bei 105° getrockneten, krystallwasserfreien Verbindung ergaben:

I. 0·3785 Grm. Substanz gaben 0·3745 Grm. Kohlensäure und 0·1128 Grm. Wasser.

II. 0·3602 Grm. Substanz gaben 0·1114 Grm. Platin.

III. 0·2257 „ „ „ 0·3125 „ Chlorsilber.

IV. 0·4195 „ „ „ 17·1 CC. Stickstoff bei 22·6° C. und 756·2^{mm}.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	$(C_7H_9N+HCl)_2 + PtCl_4$
C	26·99	—	—	—	26·95
H	3·31	—	—	—	3·20
Pt	—	30·92	—	—	31·18
Cl	—	—	34·25	—	34·16
N	—	—	—	4·57	4·49

Golddoppelverbindung. Diese in Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz scheidet sich in grossen, dünnen glänzenden, lichtgelb gefärbten Blättchen ab, wenn die mit Goldchlorid versetzte Lösung der Base in verdünnter Salzsäure an der Luft langsam verdunstet. Die Verbindung ist krystallwasserfrei.

Die Analyse ergab:

I. 0·2923 Grm. Substanz gaben 0·1279 Grm. Gold.
II. 0·2561 „ „ „ 0·3315 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_9N+HCl+AuCl_3$
Au	43·76	—	43·94
Cl	—	32·02	31·84

Oxydation der Base *v. Sdpct* **(162·6).**

Nach dem Vorstehenden ist die empirische Zusammensetzung der Base C_7H_9N sichergestellt, um aber zu erfahren, ob dieselbe als Dimethyl- oder als Äthylpyridin aufzufassen ist, haben wir mit zwei Portionen (circa 10 Grm.) Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali ausgeführt.

Im Sinne der nachfolgenden Gleichungen konnten eine der Säuren entstehen:

I. $C_7H_9N+O_2=\underbrace{C_5H_4N\{CH_2-COOH}_{\text{Pyridinessigsäure}}+H_2O$ oder

II. $C_7H_9N+O_2=\underbrace{C_5H_3N\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}}_{\text{Picolinmonocarbonsäure}}+H_2O$

III. $C_7H_9N+O_6=\underbrace{C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Pyridindicarbonsäure}}+2H_2O$ oder

IV. $C_7H_9N+O_6=\underbrace{C_5H_4N\{COOH}_{\text{Pyridinmonocarbonsäure}}+2H_2O+CO_2$

Das Mengenverhältniss des übermangansauren Kali wurde bei den zwei Oxydationsversuchen den Gleichungen I und II, beziehungsweise III und IV entsprechend gewählt. Die Operation

wurde in der bekannten, mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reaction verläuft glatt und nahezu quantitativ.

Aus der vom ausgeschiedenen Braunstein durch Filtration getrennten Flüssigkeit konnte mit Hilfe des Silbersalzes in beiden Fällen eine Säure gewonnen werden, welche nach entsprechender Reinigung durch den Schmelzpunkt, der bei 229° C. lag, durch die Analyse und durch den krystallographischen Vergleich des Platindoppelsalzes als Nicotinsäure erkannt wurde.

Bei dem im Sinne der Gleichungen I und II ausgeführten Versuche war ebenfalls Nicotinsäure entstanden, aber ein beträchtlicher Theil der Base blieb unangegriffen. Die Entstehung von Kohlensäure konnte in beiden Fällen nachgewiesen werden.

Die getrocknete Nicotinsäure gab bei der Analyse:

0·3304 Grm. Substanz gaben 0·7080 Grm. Kohlensäure und 0·1204 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_5NO_2$
C	58·44	58·53
H	4·05	4·07

Die Analyse des Platindoppelsalzes, welches in grossen Krystallen erhalten wurde, gab:

I. 0·2430 Grm. Substanz verloren bei 105°, 0·0135 Grm. Wasser
II. 0·2295 „ „ gaben 0·0684 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

I.	II.	$(C_6H_5NO_2+HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
H_2O	5·55	— H_2O 5·20
		$(C_6H_5NO_2+HCl)_2+PtCl_4$
Pt	—	29·80 Pt 29·66

Endlich hat Herr Dr. Březina den krystallographischen Vergleich dieses Doppelsalzes mit den diessbezüglichen früheren Angaben ausgeführt und fand das neu untersuchte vollkommen identisch mit dem Platindoppelsalz der Nicotinsäure. Seine Angaben hierüber sind:

Flächen		Rechnung (Ditscheiner)		Messung der neuen Verb.	
ac	(100) . (001)	73°	55′	73°	57′
ce	(001) . (011)	60	8	59	52
ae	(100) . (011)	82	4	82	3
am	(100) . (110)	57	20	57	21

Die aus den syrupösen Oxydationsproducte des Cinchonins durch die Destillation mit Zinkstaub gewonnene Base ist der Entstehung der Nicotinsäure wegen als β-Äthylpyridin [1] zu bezeichnen, vorausgesetzt, dass bei der Oxydation der Base nicht die Bildung einer gleich zerfallenden Pyridindicarbonsäure voranging.

C. Gr. Williams [2] hat bei der trockenen Destillation des Cinchonins eine Reihe von Basen erhalten, welche theils der Chinolin, theils der Pyridinreihe angehören. Unter anderen vermochte er aus dem Rohproduct eine nach der Formel C_7H_9N zusammengesetzte Verbindung zu isoliren, die er als β-Lutidin bezeichnet und deren Siedepunkt bei 162—168 liegt.

Der übereinstimmende Siedepunkt macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass das von Williams erhaltene β-Lutidin identisch ist mit dem β-Aethylpyridin.

Untersuchung der bei 232—248° siedenden Base.

Nach wiederholtem Fractioniren konnte aus dieser Partie eine sehr kleine Menge einer über 240° siedenden Base abgetrennt werden. Die Menge war aber nicht einmal hinreichend, um die für eine Verbrennung nöthige constant siedende Quantität zu gewinnen. Bei 223—237 (uncorr.) war die Hauptmasse der Base übergegangen. Dieselbe war vollkommen farblos und besass den charakteristischen Geruch und die Eigenschaften des Chinolins. Die Analyse lieferte Zahlen, welche für die Identität beweisend sind.

---

[1] Die Bildung der Nicotinsäure aus dem β-Picolin berechtigt diese Base als β-Aethylpyridin zu bezeichnen.

[2] Jahresbericht f. Chem. 1864, pag. 437.

0·2261 Grm. Substanz gaben 0·6943 Grm. Kohlensäure und 0·1159 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_9H_7N
C.....	83·74	83·72
H.....	5·68	5·42

Die Analyse und der Vergleich des Platindoppelsalzes unserer Base mit dem aus Chinolin dargestellten, lieferte einen weiteren Beweis, dass die in Rede stehende Base Chinolin ist. Leider haben wir uns vergeblich bemüht die Doppelverbindung in messbaren Krystallen zu erhalten. Diese, bei 100° C. getrocknet, gab, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

I. 0·3702 Grm. Substanz gaben 0·1074 Grm. Platin
II. 0·2839 „ „ „ 0·3681 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$(C_9H_7N+HCl)_2+PtCl_4$
Pt.....	29·01	—	29·12
Cl.....	—	32·07	31·91

Zum Uberflusse haben wir noch eine kleine Menge der Base mit übermangansaurem Kali oxydirt und erhielten eine Säure, welche alle die beschriebenen Eigenschaften der Chinolinsäure besass.

Die Hauptproducte, welche bei der Destillation des Syrups mit Zinkstaub aufgetreten waren, sind (wenn man von pyrrolartigen Substanzen absieht): Äthylpyridin und Chinolin, neben welchen noch minimale Mengen Pyridin gebildet wurden.

Wir erhielten aus 580 Grm. des syrupösen Oxydationsproductes (der Wassergehalt desselben betrug circa 35%) 192 Grm. öliges Rohdestillat, aus welchem nach Behandlung mit Chromsäure 120 Grm. Basen erhalten wurden.

Trotz des oftmaligen Fractionirens und der mit grossen Verlusten verbundenen Trennung durch die Platindoppelsalze wurden circa 35 Grm. reines Äthylpyridin und 30 Grm. reines Chinolin gewonnen. Die Menge des Pyridins betrug etwas über ein Gramm.

Der Chinolin- oder der Pyridinreihe angehörende Basen wurden schon öfter als Spaltungsproducte des Cinchonins erhalten. So wurde, wie schon erwähnt, von Williams das Äthylpyridin gewonnen, welches viel später nochmals von Oechsner de Coninck[1] durch Destillation des Cinchonins mit Ätzkali dargestellt wurde.

Letzterer hat auch gezeigt, dass diese Base bei der Oxydation Nicotinsäure liefert.

Dasselbe Oxydationsproduct lieferte eine bei 166° siedende Base, die Wischnegradsky[2] vor Oechsner de Coninck aus dem Cinchonin, respective dem neben Chinolin auftretenden festen Zersetzungsproducte neben einer Fettsäure erhielt.

Diese Base wurde von ihm als Äthylpyridin aufgefasst, und ist offenbar mit der von Williams, von Oechsner und der von uns durch Destillation mit Zinkstaub erhaltenen, identisch.

Wischnegradsky zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass im Cinchonin ein hydrirter Chinolin- und ein hydrirter Pyridinkern enthalten sei, welche vermittels des Restes CH_3-CH-CO oder CH_2-CH_2-CO verbunden sind. Gegen diese Auffassung hebt Königs[3] hervor, dass die Bildung von Äthylpyridin auch durch die energische Einwirkung von Ätzkali auf einen hydrirten Chinolinkern möglich sei.

Die Basen, welche wir bei der Destillation des syrupösen Oxydationsproductes mit Zinkstaub erhalten haben, scheinen eine Bestätigung für Königs Ausspruch abzugeben, denn in dem syrupösen Producte war Cinchoninsäure als solche nicht vorhanden (die geringen Spuren, welche der Syrup davon noch enthalten haben kann, konnten nicht zur Bildung so bedeutender Mengen Chinolins Veranlassung geben). Die Abwesenheit von Theilen der Cinchoninsäure gebenden Hälfte des Cinchonins war durch die Oxydationsversuche dargethan.

Es scheint daher die Annahme, wie wir glauben, nicht ungerechtfertigt, dass die Bildung des Äthylpyridins und namentlich des Chinolins aus der zweiten Hälfte des Cinchonins, welche durch die Oxydation in das syrupöse Product übergeführt wurde,

---

[1] Compt. rend. 91, pag. 296 und 92 pag 413.

[2] Berl. Ber. 1879, pag. 1480.

[3] Berl. Ber. 1881, pag. 1853.

erfolgt, und dass daher im Cinchonin zwei hydrirte Chinolinkerne präformirt sind.

Dafür scheint auch der Umstand zu sprechen, dass die Tetrahydrocinchoninsäure, wie der Eine von uns berichtet hat, bei der Oxydation keine Cinchoninsäure liefert, sondern eine syrupöse Masse gibt, welche, wie Vorversuche gezeigt haben, bei der Destillation mit Zinkstaub auch der Pyridinreihe angehörende Basen liefert, über welche wir später Mittheilung machen werden.

Über Isovanillin.

Von Dr. **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1882.)

Bei dem Versuche, Opiansäuremethyläther aus opiansaurem Kali, Jodmethyl und Alkohol durch Erhitzen in zugeschmolzener Röhre auf 110—120° darzustellen, hatte ich einen dunklen Syrup erhalten, welcher bei der trockenen Destillation eine Substanz gab, die einer vorläufigen Analyse nach als ein Isomeres des Vanillins angesehen werden musste.[1] Zunächst überzeugte ich mich, dass opiansaures Kali beim Erhitzen mit Alkohol selbst bis 180° unverändert bleibt. Daher war anzunehmen, dass die Bildung eines mit Vanillin isomeren Körpers aus opiansaurem Kali und Jodmethyl, resp. die Abspaltung der Carboxyl- und einer Methylgruppe durch die Entstehung von Jodwasserstoff bewirkt wurde; und zwar konnte entweder die Abspaltung der Carboxyl- und Methylgruppe gleichzeitig stattgefunden haben, oder es konnte sich zuerst Methylnoropiansäure gebildet haben, welche dann beim Erhitzen in Kohlensäure und das Isomere des Vanillins zerfiel. Es ergab sich daraus die Nothwendigkeit, einerseits die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Opiansäure insbesondere in verdünnter Lösung zu untersuchen, anderseits das Verhalten der Methylnoropiansäure beim Erhitzen zu studiren.

Über die Einwirkung concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure haben bereits Matthiessen und Foster[2] gearbeitet; sie erhielten dabei Methylnoropiansäure. Ich habe den Versuch mit der Absicht, speciell nach dem Isovanillin zu suchen,

---

[1] Monatshefte für Chemie. 1882. S. 356.

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, S. 333.

wiederholt, indem ich 5 Grm. Opiansäure mit 20ccm rauchender Salzsäure einschloss und $4^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzte. Beim Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser schied sich ein chokoladebraunes, in Kalilauge und Alkohol sehr lösliches, aus der alkoholischen Lösung durch Äther fällbares Pulver ab. Dasselbe wird einer weingeistigen Lösung durch Kochen mit Thierkohle entzogen; die ammoniakalische Lösung wird durch $BaCl_2$ gefällt. Die von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Ausschütteln nur Methylnoropiansäure, welche durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform, Verwitterbarkeit, Eisenchloridreaction etc. identificirt wurde. Die ausgeschüttelte Lösung wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Dieser nahm ein neutrales Kalisalz auf, in Wasser leicht lösliche Krystallwarzen, welche mit Eisenchlorid eine violette, durch Sodalösung in roth überführbare Färbung, mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag geben. Durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther erhält man eine in Wasser sehr lösliche, bei 140 bis 142° schmelzende und mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung sich blau färbende Säure. Hiedurch wurde das Salz als methylnoropiansaures Kali erkannt. Da dieses noch nicht beschrieben ist, habe ich den Krystallwasser- und Kaligehalt bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so gelbliche zarte verfilzte Nadeln mit schwachem Seidenglanz. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welches noch nicht bei 100°, wohl aber bei 120° entweicht. Beim Trocknen ist darauf zu achten, dass die genannte Temperatur nicht überschritten wird, da sonst Zersetzung eintritt.

I. 0·2426 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0750 Grm. K_2SO_4.

Kalium in Proc.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_7KO_5+2aq$
13·88	14·44

II. 0.3270 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0·0405 H_2O. Die so erhaltene wasserfreie Substanz (0·2865 Grm.) lieferte 0·1024 Grm. K_2SO_4.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7KO_5+2aq$
H_2O	12·39	13·33

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7KO_5$
K	16·05	16·67

Andere Substanzen waren nicht nachweisbar.

Was die Einwirkung verdünnter Halogenwasserstoffsäuren auf Opiansäure anbelangt, so liegt nur eine Notiz von Liebermann und Chojnacki vor,[1] der zufolge beim Erhitzen von Opiansäure mit ganz verdünnter Salzsäure auf 200° unter Kohlensäureentwicklung mehrere gut krystallisirende einfachere Säuren entstehen. Ich habe nun die Einwirkung verdünnter Salzsäure bei circa 170° untersucht und dabei das Isomere des Vanillins (Isovanillin) erhalten. Die besten Resultate habe ich erhalten, als ich 4 Grm. Opiansäure mit 30ccm Wasser und 8ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1·196 3 Stunden auf 160—170° erhitzte. Beim Öffnen der Röhre war Druck bemerkbar; der Röhreninhalt bestand aus einem Gemenge dunkler und fast farbloser Krystallaggregate und einer rothgelben Flüssigkeit. Es wurde filtrirt und die Krystalle mit Wasser gekocht. Hiebei blieb eine in Alkohol grösstentheils lösliche schwarze Masse zurück, welche nicht weiter untersucht wurde. Das hellrothe Filtrat hievon wurde durch Kochen mit Thierkohle fast vollständig entfärbt.

Beim Eindampfen krystallisirt Isovanillin heraus. Beim weiteren Eindampfen erhält man eine geringe Menge unveränderter Opiansäure. Die letzte Fraction gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, wohl in Folge der Bildung einer Spur von Protokatechualdehyd. Der durch Filtriren von den Krystallen getrennte flüssige Röhreninhalt wurde eingedampft, von auskrystallisirender Opiansäure filtrirt und erschöpfend (achtmal) mit Äther ausgeschüttelt. Krystallisirt man den Ätherrückstand aus Wasser unter Anwendnng von Thierkohle um, so erhält man etwas Isovanillin. Die Mutterlauge hievon gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit erwies sich als

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. IV, S. 196.

fast frei von organischer Substanz. Wendet man eine verdünntere Salzsäure an (gleichgiltig, ob die Verdünnung durch Vermehrung des angewendeten Wassers oder Verminderung der Salzsäure hervorgebracht wird), so bleibt die Opiansäure grösstentheils unverändert. Erhöhung der Temperatur auf 170—185° erhöht die Menge der schwarzen Substanz; vermehrt man gleichzeitig auch die Salzsäure, so erhält man hauptsächlich eine kohlige Masse, aus der weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Absublimiren Isovanillin zu erhalten ist. Wendet man die angegebenen Mengen der Materialien an und erhitzt fünf Stunden auf 170°, so geht eine erhebliche Menge Protokatechualdehyd in den Äther. Die Substanz wurde durch Auflösen in kaltem Wasser und Filtriren von schmierigen Producten, dann nach dem Vorgang von Fittig und Remsen[1] durch Umkrystallisiren aus heissem Toluol gereinigt. Das so erhaltene gelbliche Krystallpulver schmolz bei 151°, war sehr löslich in Wasser, reducirte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Eisenchlorid eine grüne, durch Sodalösung erst in violett, dann in weinroth überführbare Färbung, zeigte also die Eigenschaften des Protokatechualdehyds.

0·2043 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4505 Grm. CO_2 und 0·0817 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C	60·14	60·87 Proc.
H	4·44	4·35 „

Der Umstand, dass bezüglich des Kohlenstoffes ein etwas zu niedriger Werth gefunden wurde, rührt wahrscheinlich von einer kleinen Menge von Protokatechusäure her, welche aus der die Opiansäure verunreinigenden Hemipinsäure entstand und natürlich während der Aufarbeitung beim Protokatechualdehyd blieb.

Bei keinem der mit verdünnter Salzsäure ausgeführten Versuche konnte Methylnoropiansäre isolirt werden.

Das Isovanillin bildet, aus Wasser umkrystallisirt, glasglänzende Säulen, welche bei 115° erweichen, bei 116—117°

[1] Ann. Chem. Pharm. CLIX, S. 149.

schmelzen und krystallwasserfrei sind. Unreines Isovanillin krystallisirt auch in lanzettförmigen Blättchen. Es ist schwer ganz farblos zu erhalten; wenn aus einer fast farblosen Lösung Opiansäure und Isovanillin gleichzeitig auskrystallisiren, ist häufig die Opiansäure weiss, das Isovanillin gelb, wodurch das Auslesen der Isovanillinkrystalle sehr erleichtert wird. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, sehr leicht löslich in Chloroform und Essigäther, leicht in Alkohol, Äther, Methyl- und Amylalkohol, Eisessig, heissem Benzol und Xylol, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff nnd Petroläther. Aus der methylalkoholischen Lösung erhält man beim Verdunsten schöne flache Säulen; auch aus Äthylalkohol und Äther erhält man Säulen, aus Äther aber auch vier- oder sechsseitige Blätter. Aus der heissen Lösung in Benzol oder Xylol erhält man beim Abkühlen, aus Chloroform beim Verdunsten Krystallwarzen, welche aus Prismen zusammengesetzt sind. Durch langsames Auskrystallisirenlassen aus wässeriger Lösung wurden messbare Krystalle erhalten, über welche Herr Prof. v. Lang, der die Güte hatte, sie zu untersuchen, Folgendes mittheilt:

Krystallsystem monosymmetrisch.

Elemente: $a:b:c = 0{\cdot}6370:1:0{\cdot}9228$, $ac = 96°9'$.

Beobachtete Flächen: 010, 001, 012, 110, 111.

Habitus: tafelförmig durch Vorherrschen der Fläche 010.

Spaltungsfläche: 101.

In Sodalösung ist das Isovanillin nicht wesentlich löslicher als in Wasser, dagegen unter Gelbfärbung leicht löslich in Ammoniak und besonders in Kalilauge. Aus der concentrirten alkalischen Lösung kann es durch Säuren ausgefällt werden. Beim Übergiessen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich gelb, dann gelbroth, und löst sich langsam, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100°; beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur der Schwefelsäure tritt eine blutrothe Färbung ein. Wie bereits früher angegeben, reagirt die wässerige Lösung neutral, und gibt mit Eisenchlorid oder Bleizucker keine Reaction. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte kaum, wohl aber beim Kochen.

Das Isovanillin ist in der Kälte geruchlos, verbreitet aber in der Wärme, z. B. beim Kochen der wässerigen Lösung, einen

angenehmen, an Vanille und Fenchel- oder Anisöl erinnernden Geruch. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt es einen stärkeren, an Vanille erinnernden aromatischen Geruch, sehr ähnlich dem der verbrennenden Opiansäure. Es sublimirt unter geringer Zersetzung; beim Abdestilliren der wässerigen Lösung ist es etwas, doch nicht erheblich flüchtig. Das Isovanillin gibt ebenso wie das Vanillin mit Alkalibisulfiten lösliche Doppelverbindungen. Es lässt sich der ätherischen Lösung durch Schütteln mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung entziehen. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther lässt es sich aus der Bisulfitlösung wieder abscheiden.

Die Verbrennung der Verbindung ergab folgendes Resultat.

0·1696 Grm. Substanz lieferten 0·3897 Grm. CO_2 und 0·0813 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3$
C	63·26	63·16
H	5·32	5·26

Tiemann und Will[1] haben bei der Oxydation der Acethesperetinsäure nach Abspaltung der Acetylgruppe einen Aldehyd erhalten, den sie als Isovanillin ansprechen. Da sie von demselben nur angeben, das seine Eigenschaften (insbesondere der Geruch) von denen des Vanillins durchaus verschieden seien, kann über die Identität dieser Verbindung mit meinem Isovanillin nicht geurtheilt werden.

Hält man die Entstehung des Isovanillins aus Opiansäure, den Umstand, dass bei weiterer Einwirkung der Salzsäure Protokatechualdehyd entsteht, und seine Verschiedenheit vom Vanillin zusammen, so kann kein Zweifel obwalten, dass ihm die Formel $C_6H_3(COH)_{(1)}(OH)_{(3)}(OCH_3)_{(4)}$ zukommt. Es zeigt sich bei der Bildung des Isovanillins aus Opiansäure gerade so wie bei der Entstehung von Methylnoropiansäure aus Opiansäure und von Methylnorhemipinsäure aus Hemipinsäure, dass in der Opiansäure und Hemipinsäure in jenen Fällen, wo ein Methyl abgespalten

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV, S. 968.

wird, immer das zum Carboxyl in der Orthostellung befindliche Methoxyl angegriffen wird.

Bei den Versuchen, Methylnoropiansäure durch Erhitzen in Isovanillin überzuführen, ist es mir nicht gelungen, die Überführung glatt zu bewerkstelligen. Immerhin konnte jedoch beim Erhitzen der freien Methylnoropiansäure auf 170—185° etwas Isovanillin rein dargestellt werden. Es wurde durch die Eigenschaften, insbesondere Geruch und Schmelzpunkt (110—113°), identificirt. Auch beim Erhitzen des methylnoropiansauren Kalis tritt der Geruch des Isovanillins auf. Beckett und Wright[1] haben bereits versucht, Methylnoropiansäure mit Natronkalk zu destilliren. Sie erwarteten Vanillin zu bekommen, es trat aber Zersetzung ein.

---

[1] Jahresber. f. 1876, S. 809.

Synthese der Harnsäure.

Von Dr. **Johann Horbaczewski,**
Assistenten am Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien.

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1882.)

Es ist mir gelungen, die Harnsäure künstlich auf folgende Weise darzustellen:

Reines Glycocoll (aus Hippursäure gewonnen) wurde fein gepulvert mit der 10fachen Menge von reinem, aus cyansaurem Ammon dargestellten Harnstoff gemischt und in einem Kölbchen im Metallbad rasch auf 200—230° C. erhitzt, bis die anfangs farblose und vollkommen klare Flüssigkeit sich bräunlich gelb färbte und trübe wurde. Nach dem Erkalten der Schmelzmasse wurde dieselbe mit verdünnter Kalilauge gelöst und die resultirende klare gelbroth gefärbte fluorescirende Flüssigkeit, nach dem Übersättigen mit Chlorammonium, mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wurde mit ammoniakalischem Wasser gut ausgewaschen, mit Schwefelkalium zerlegt, dann wurde vom Schwefelsilber abfiltirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch nach dem Einengen im Wasserbade die Harnsäure abgeschieden wird.

Das so erhaltene Rohproduct wurde wieder in Kalilauge gelöst und der beschriebenen Procedur noch zweimal unterzogen. Es resultirte schliesslich ein gelblich gefärbtes Krystallpulver, welches folgende Eigenschaften hatte:

1. Es bestand je nach der Reinheit des Productes entweder aus rhombischen Täfelchen oder den für die unreine Harnsäure sehr charakteristischen wetzsteinförmigen Krystallen und Aggregaten derselben.

2. Das reine Product war sehr schwer löslich im Wasser und Säuren, desgleichen in Alkohol und Äther, dagegen leicht löslich in Kali und Natronlauge.

3. Es reducirte beim Kochen die Fehling'sche Lösung, und schon in der Kälte salpetersaures Silberoxyd.

4. Es löste sich in concentrirter Salpetersäure in der Wärme unter Entwickelung brauner Dämpfe und die vorsichtig eingedampfte Lösung hinterliess einen zwiebelrothen Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kalilauge violett gefärbt wurde.

Es zeigt somit das künstlich gewonnene Product alle wesentlichen Eigenschaften und Reactionen der Harnsäure.

Die Elementaranalyse der gereinigten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0·0918 Grm. Substanz gaben 26·5^{ccm} Stickstoff bei 13·8° C. und 749^{mm} Barometerstand.

II. 0·1236 Grm. Substanz gaben 0·1617 Grm. Kohlensäure entsprechend 0·04410 Grm. Kohlenstoff und 0·0448 Grm. Wasser, entsprechend 0·00498 Grm. Wasserstoff.

Berechnet für $C_5H_4N_4O_3$		Gefunden
C	35·72	35·68 Proc.
H	2·38	4·02 „
N	33·33	33·49 „

Das weitere Studium der mitgetheilten Synthese behalte ich mir vor.

Berichtigungen

zur Abhandlung A. Freund: „Über Trimethylen".

pag. 626, Zeile 12 von oben, lies: 164°5—165°5, statt 164—5°—165—5°.

„ 626 „ 10 „ unten ist nach „die Lampe zu entfernen" einzuschalten: und das Kölbchen erst dann wieder zu erwärmen, wenn

„ 629 „ 1 „ oben, lies: 1·3 Grm., statt 1—3 Grm.

„ 632 „ 2 „ „ lies in der Formel I: $-\overset{II}{C}-$, statt $-\overset{I}{C}-$.

„ 633 „ 10 „ unten, lies: $CH_3-\overset{II}{C}-CH_3$, statt CH_3-C-CH_3.

„ 634 „ 2 „ „ lies: siedende Trimethylenchlorür, statt siedenden Trimethylenbromür.

Über das Verhalten der Benzoësäure in der Kalischmelze.

Von **L. Barth** und **J. Schreder.**

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. October 1882.)

Vor mehreren Jahren hat der Eine von uns über die Einwirkung des schmelzenden Kali auf Benzoësäure berichtet[1] und als bemerkenswerthestes Resultat gefunden, dass einerseits directe Oxydation eintritt, in Folge deren als ein Hauptreactionsproduct Paraoxybenzoësäure und in geringerer Menge eine Säure mit rother Eisenreaction gebildet werden, anderseits aber auch Reduction stattfindet, wie sich durch das Auftreten kohlenstoffreicher, sauerstoffarmer, damals nur in amorphem Zustande erhaltener Condensationsproducte nachweisen liess. Eines dieser Producte gab Zahlen bei der Analyse, welche nahe auf eine Benzoylbenzoësäure stimmten, ohne dass übrigens diese Vermuthung, der fragliche Körper sei wirklich eine der genannten isomeren Säuren, ausgesprochen wurde,[2] da der amorphe Zustand desselben zur Vorsicht bei der Aufstellung einer Formel mahnte.

Auch die Säure mit der rothen Eisenreaction konnte, was ihre Formel betraf, nicht genau präcisirt werden, zumal sie wie gesagt nur in geringer Menge erhalten worden war und die Zahlen, welche die Verbrennung der freien Säure lieferte, sich durchaus nicht in wünschenswerther Übereinstimmung mit jenen befanden, welche aus den Analysen des Barytsalzes sich ergaben.

Um diese beiden Punkte aufzuklären und zugleich die Reactionsweise des schmelzenden Kali bei höherer Temperatur

---

[1] Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. II. Abth. Juli-Heft 1872.

[2] Vergl. Behr u. van Dorp. Berl. Ber. 1874. S. 579.

(Überschmelzung) genauer feststellen zu können, nachdem dies durch unsere Versuche für Ätznatron unter gleichen Bedingungen an den verschiedensten aromatischen Körpern ziemlich allgemein geschehen war, wurde neuerdings eine grössere Quantität von Benzoësäure (im Ganzen ein Kilo) mit Kali verschmolzen.

Den Angaben in der oben citirten Abhandlung über den Verlauf der Operation haben wir kaum etwas hinzuzufügen. Wir haben stets in einer geräumigen Silberschale je 100 Grm. Benzoësäure mit 600 Grm. Ätzkali geschmolzen. Entsprechend der in diesem Falle grösseren Menge der in Reaction genommenen Substanzen war die Dauer der Schmelze etwa drei Viertelstunden. Es wurde so lange erhitzt, bis nach dem Auftreten des melissenartigen Geruches sich ein brauner Rauch aus der Schmelze entwickelte.

Das Reactionsproduct wurde nun in einer von der früheren etwas abweichenden Art und Weise verarbeitet.

Der bräunliche Schmelzkuchen wurde in Stücke zerschlagen und noch warm in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei die Temperatur bis nahe zum Sieden stieg, die ausgeschiedene bräunlich krümelige Masse (*A*) sofort filtrirt, mit siedendem Wasser gewaschen und das Filtrat, ohne Rücksicht auf etwa sich abscheidende Krystalle, mit Äther geschüttelt. Der krystallinische Rückstand (*a*), der nach dem Abdestilliren des Äthers zurückblieb, wurde getrocknet und in einem Extractionsapparate mit Schwefelkohlenstoff bis zur Erschöpfung behandelt, um die nicht in Reaction getretene oder regenerirte Benzoësäure zu entfernen.

Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine weisse krystallinische Masse, die zwar zum grössten Theile aus Benzoësäure bestand, jedoch mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und mit Bleiacetat eine reichliche Fällung gab. Daher wurde, um neben der Benzoësäure vorhandene nicht flüchtige Substanzen zu trennen, der gesammte Rückstand mit gespannten Wasserdämpfen destillirt.

Im Destillate befindet sich Benzoësäure neben Spuren von Salicylsäure. Die letztere ist in so geringer Menge vorhanden, dass wir sie nicht isoliren konnten; denn bei dem so ungeheuren Vorwiegen der Benzoësäure ist eine Trennung kaum ausführbar. Die Abscheidung als basisch salicylsaures Barium ist unvollständig, wenigstens gab die aus dem Filtrate abgeschiedene Benzoësäure

noch immer eine schwach violette Eisenreaction, und anderntheils waren die wenigen Krystallnadeln von Salicylsäure, die aus dem schwerlöslichen Barytsalze abgeschieden werden konnten, sicherlich noch mit etwas Benzoësäure verunreinigt; denn selbst nach dem Sublimiren wurde der Schmelzpunkt noch bedeutend zu niedrig gefunden, zu einer nochmaligen Reinigung reichte aber die Quantität nicht aus, so dass wir die Anwesenheit der Salicylsäure eigentlich nur aus der violetten Eisenreaction, der Krystallform, der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, der Nichtfällbarkeit durch Bleiacetat und der Fällbarkeit durch ammoniakalische Chlorbariumlösung erschliessen konnten. Die Menge der aus den vereinigten Schmelzen wieder erhaltenen Benzoësäure betrug circa 150 Grm.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand zeigte eine klebrige, dickölige Beschaffenheit und wog etwa 15 Grm. Er enthielt stets noch geringe Mengen von Benzoësäure und Salicylsäure, ausserdem eine durch Bleiacetat fällbare Säure mit rother Eisenreaction, welche sich vornemlich im Rückstande von der Schwefelkohlenstoffbehandlung befand und gleich weiter unten besprochen werden soll. Das eigentliche Öl ist wie gesagt sehr klebrig und scheint einen in heissem Wasser ziemlich leicht und einen darin schwer löslichen Bestandtheil zu enthalten. Die Natur dieser Öle konnte der geringen Menge halber, die zur Verfügung stand, nicht erforscht werden, zumal besondere Versuche zeigten, dass trotz oftmaliger Behandlung derselben mit Lösungs- und Fällungsmitteln, dieselben stets noch krystallisirte Säuren zurückhielten. Diese klebrigen Substanzen sind es auch, welche als Verunreinigungen manchen krystallisirten Producten, die aus der Benzoësäureschmelze gewonnen werden können, anhängen und zum Theile die schwierige Reinigung dieser Körper mitbedingen helfen.

Der durch die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff von Benzoësäure und den soeben erwähnten anderen Substanzen befreite Rückstand (*a*) wurde in heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Bleiacetat gefällt. Den reichlich entstehenden Niederschlag zersetzten wir mittelst verdünnter Schwefelsäure und schüttelten, ohne vom Bleisulfat zu trennen, das Ganze mit Äther aus.

Das nach dem Verdunsten des Äthers Hinterbleibende heisse (α). Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure genau bis zur Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleiacetats versetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Mutterlauge wurde mit Äther erschöpft und der Ätherrückstand, sowie die zuerst aus der Lösung erhaltenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Diese bestehen vornehmlich aus Paraoxybenzoësäure, der etwas von der isomeren Metaoxybenzoësäure beigemischt ist. Durch fleissiges Umrühren während des Auskühlens der heissgesättigten Lösungen erhält man die Hauptmenge der Paraoxybenzoësäure rein als blendend weisses Krystallmehl. Das Filtrat davon gibt jetzt mit Bleiacetat abermals einen ziemlich starken Niederschlag. Mit demselben und dem Filtrate davon wurde wie das erste Mal verfahren und dieser Vorgang so oft wiederholt, als das Filtrat von der ausgeschiedenen Paraoxybenzoësäure noch mit Bleizucker einen Niederschlag gab. Zuletzt erhielten wir so eine Krystallisation, die aus drusenförmig vereinigten Aggregaten bestand, mit Eisenchlorid einen braunen, im Überschusse des Reagens löslichen Niederschlag gab, sauer und zugleich süss schmeckte und daher als ein Gemisch von Para- mit Metaoxybenzoësäure angesprochen werden konnte.

Durch oftmaliges Umkrystallisiren und rasches Destilliren für sich, wobei die hartnäckig anhaftende Paraoxybenzoësäure viel leichter als die Metasäure in Phenol und Kohlensäure gespalten wird und das Destillat stets Gelbfärbung von den gebildeten Anthraflavonen zeigte, endlich durch Behandlung mit Thierkohle erhielt man schliesslich die Oxybenzoësäure ganz rein in den bekannten, unter dem Mikroskope so charakteristischen Krystallformen, krystallwasserfrei und bei 200° schmelzend. Durch diese Eigenschaften, sowie durch die Bildung der Condensationsproducte beim Erwärmen mit Schwefelsäure und den anfangs rein süssen, erst hinterher sauren Geschmack, war die Verbindung auch ohne Analyse hinreichend charakterisirt. Ihre Menge betrug nur ein paar Gramm, während die der Paraoxybenzoësäure circa 150 Grm., also etwa 15 Proc. betrug.

Der mit (α) bezeichnete, aus den verschiedenen Bleiniederschlägen erhaltene Körper im Gewichte von circa 40 Grm. wurde durch oftmaliges zeitraubendes und verlustbringendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von amorphen, gelbgefärbten Beimengungen befreit.

Wir erhielten so endlich eine vollkommen homogene und reine Krystallisation in Form von zweigartig gruppirten Nadeln, die häufig unter einem Winkel von 60° geneigt waren. Auch Zwillinge mit schwalbenschwanzähnlichen Enden kamen häufig vor.

Die lufttrockenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 288—290°. Die Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine schön kirschrothe Färbung. In kaltem Wasser sind sie äusserst schwer, auch in siedendem ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. Sie enthalten kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

0·3386 Grm. Substanz gaben 0·6580 Grm. Kohlensäure und 0·0950 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5$
C	52·99	52·74
H	3·12	3·29.

Eigenschaften und Analyse dieses Körpers liessen es unzweifelhaft erscheinen, dass hier die Ost'sche α-Oxyisophtalsäure vorlag, die später auch von Tiemann und Reimer, Jacobsen, Remsen etc. dargestellt und beschrieben wurde. Bezüglich des Schmelzpunktes müssen wir bemerken, dass die Angaben hierüber sehr auseinandergehen. Während Ost anführt, dass die Säure zwischen 270° und 280° im Wasserstoffstrome zum Theil sublimire und über 270° unter Zersetzung schmelze, gibt Jacobsen den Schmelzunkt zu 283°—285°, Remsen zu 298°—299°, Tiemann und Reimer gegen 300°, Schall endlich zu 305° bis 306° an.

Es scheint also, dass geringe, durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Spuren von Verunreinigungen den Schmelzpunkt der α-Oxyisophtalsäure wesentlich beeinflussen.

Wir bemerken hier der Wahrheit gemäss, dass unsere Substanz einen Stich ins Gelbliche besass, der trotz sorgfältigen Reinigens und Umkrystallisirens nicht zu entfernen war.

Da wir über eine gewisse Menge der Säure verfügten, so haben wir ein paar Reactionen, die bisher mit derselben nicht ausgeführt worden waren, angestellt.

Einwirkung von Schwefelsäure. Erwärmt man α-Oxyisophtalsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich nach kurzer Zeit mit röthlichbrauner Farbe auf. Wasser fällt aber anscheinend unveränderte Substanz. Erst nach langem Erhitzen mit einem Überschusse von Schwefelsäure, bis diese schon sehr stark weisse Dämpfe entwickelt, tritt ein Punkt ein, wo Wasser keine oder nur unbedeutende Fällung mehr hervorbringt. Sättigt man dann mit kohlensaurem Baryt und filtrirt vom Bariumsulfat ab, so ist zwar im Filtrate Baryt gelöst, beim Concentriren desselben aber und schliesslichen Eintrocknen erhält man nur wenig einer undeutlich krystallinischen Ausscheidung in eine syrupöse gummiartig werdende Masse eingebettet und zur weiteren Untersuchung nicht einladend.

Einwirkung von Brom. Verreibt man die Säure mit einem Überschusse von trockenem Brom bei gewöhnlicher Temperatur, so dass ein dünner Brei entsteht, verjagt dann das Brom, zuletzt im Wasserbade, so resultirt eine weisse Masse, die nach dem Umkrystallisiren sich im wesentlichen als unveränderte α-Oxyisophtalsäure erweist.

Als der Versuch mit gewogenen Mengen der Säure in einem tarirten Schälchen ausgeführt wurde, zeigte sich das Gewicht derselben nach dem vollständigen Abtreiben des Brom unverändert. Brom wirkt also unter diesen Umständen nicht auf α-Oxyisophtalsäure ein.

Löst man letztere dagegen in warmem Wasser und tröpfelt gesättigtes Bromwasser zu, so entsteht alsbald eine flockig-krystallinische Ausscheidung, die sich vermehrt, bis durch die Farbe ein Überschuss von Brom angezeigt wird. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen resultirt eine gelbliche Krystallmasse, welche nach ihren Eigenschaften sich im Wesentlichen als das von Benedikt beschriebene Tribromphenolbrom darstellt, dem etwas Tribromphenol beigemischt ist.

Die Analyse bestätigte diese Vermuthung. Als das ursprüngliche Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt wurde, erhielt man übereinstimmend mit den Angaben von Benedikt reines Tribromphenol vom Schmelzpunkte 92°—93°.

0·2078 Grm. Substanz gaben 0·1639 Grm. Kohlensäure und 0·0166 Grm. Wasser.

0·3045 Grm. Substanz gaben 0·5175 Grm. Bromsilber.

	Gefunden in Proc.	Berechnet für $C_6H_3Br_3O$
C	21·51	21·75
H	0·89	0·91
Br	72·32	72·51

Das Filtrat vom ursprünglich erzeugten Tribromphenolbrom mit Äther geschüttelt, gab an diesen noch geringe Mengen einer farblosen krystallisirten Substanz ab, welche sauer reagirte, bromhältig war, über 300° ohne zu schmelzen verkohlte, sich aber durch nascirenden Wasserstoff nicht in α-Oxyisophtalsäure zurückverwandeln liess. Eine Analyse konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden, da aus 2 Grm. α-Oxyisophtalsäure kaum 50 Mgrm., also circa 2·5 Proc. erhalten wurden. Die Ausbeute an Tribromphenol hingegen betrug circa 80 Proc. der theoretischen.

Die Zahlen, welche in der erwähnten Abhandlung des Einen von uns für die Säure mit rother Eisenreaction aus der Benzoësäureschmelze erhalten worden waren, sowie die damals mitgetheilten Eigenschaften dieser Verbindung, machen es unzweifelhaft, dass dieselbe damals noch mit einer C- und H-reicheren, die gelbliche Farbe bedingenden Substanz verunreinigt war, auf die wir weiter unten noch zurückkommen werden, und welche auch der Grund war, warum die für das Barytsalz gefundenen Werthe nicht mit den, für die damals aufgestellte Formel der Säure berechneten übereinstimmten.

Die Bildung der jetzt als α-Oxyisophtalsäure erkannten Säure aus Paraoxybenzoësäure in der Kalischmelze, welche der Eine

von uns schon vor langer Zeit (l. c.) beobachtet hatte, erklärt sich nun ziemlich einfach. Während die Benzoësäure zugleich hydroxylirt und carboxylirt wird, tritt in der Paraoxybenzoësäure nur ein Carboxyl in der Orthostellung zur OH-gruppe ein, ähnlich wie sich bei der gleichen Reaction Salicylsäure aus Phenol bildet.

In den verschiedenen Mutterlaugen der α-Oxyisophtalsäure war eine zweite löslichere Säure enthalten, die bei längerem Stehen sich in kleinen Krystallwarzen auf den schönen Nadeln der α-Oxyisophtalsäure absetzte. Theils durch mechanische Trennung, theils durch passendes Umkrystallisiren konnte eine gewisse Quantität dieser warzenförmigen Krystalle erhalten werden. Der mikroskopische Befund, die beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 100° constatirte Gewichtsabnahme, welche 2—3 Proc. betrug, der Schmelzpunkt von 268°—270°, sowie die Analyse zeigten, dass es sich hier vornemlich um ein Gemisch von etwas Paraoxybenzoësäure mit α-Oxyisophtalsäure handeln musste, dem entsprechend auch die Eisenreaction etwas heller roth war. Die erstere Säure musste mechanisch von dem herausfallenden Bleisalze der letzteren mit niedergerissen worden sein. Eine genaue Trennung konnte wegen der beschränkten Menge der Substanz nicht ausgeführt werden.

Vollkommen ausgeschlossen ist daher die Möglichkeit nicht, dass noch eine dritte Säure in geringen Quantitäten vorhanden war.

Die Analyse dieser warzenförmigen bei 100° getrockneten Krystalle ergab:

	Gefunden in Proc.		$C_8H_6O_3$	$C_7H_6O_5$
C	55·98	55·65	52·74	60·87
H	3·35	3·41	3·29	4·35

Der eingangs erwähnte, mit (*A*) bezeichnete bräunlich krümelige Filterrückstand wurde nun 30—40 mal mit siedendem Wasser ausgezogen, die entstandenen Lösungen sofort von dem jetzt noch dunkler gewordenen unlöslichen Theil (*B*) filtrirt und stehen gelassen. Es scheiden sich bald scheinbar amorphe, gelbliche

Flocken aus, die gesammelt, getrocknet und dann mit Benzol ausgekocht wurden. Es hinterblieb ein bräunlichgelber, vollkommen amorpher Körper, von welchem sich auch noch geringe Mengen beim Auskühlen der Benzollösung ausschieden. Der grössere Theil der Substanz blieb im Benzol gelöst, und nach einigen Versuchen erkannten wir, dass diese Substanz krystallisationsfähig sei. Desshalb wurde der Rückstand (*B*) oftmals mit Benzol ausgekocht, die benzolische Lösung von den in der Kälte herausfallenden amorphen Flocken filtrirt, dann mit der früher erhaltenen Lösung vereinigt[1] und das Benzol verdampft. Der bräunliche Rückstand enthielt krystallinische Körper neben schmierigen, harzigen und öligen Producten, und da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass sich die ersteren ohne wesentliche Zersetzung destilliren liessen, so wurde der gesammte Rückstand der Destillation unterworfen. Bei einer über 300° liegenden Temperatur ging ein hellgelb gefärbtes, alsbald krystallinisch erstarrendes Öl über. Die allerletzten Partien waren bräunlich, sehr klebrig und zähe, nach dem Abkühlen harzartig. Sie wurden gesondert aufgefangen und auch gesondert verarbeitet (s. unten), ihre Menge betrug nur einige Gramme, während die heller gefärbten krystallinischen Partien circa 60 Grm. betrugen. In der Retorte blieb ein feinblasiger kohliger Rückstand. Die krystallinisch erstarrten Destillate löste man in siedendem Xylol, nach dem Erkalten scheiden sich fast weisse Krystalle aus, deren Menge beim theilweisen Verdampfen des Xylols noch zunahm. In der Mutterlauge bleiben vornehmlich die schmierigen Verunreinigungen.

Verschiedene Anzeichen deuteten darauf hin, dass die krystallinische Ausscheidung ein Gemenge von zwei Säuren sei, und alsbald machten wir die Beobachtung, dass die eine derselben ein nahezu unlösliches, die andere dagegen ein leichtlösliches Baryumsalz zu liefern im Stande sei.

Das Gemenge wurde daher in verdünntem Ammoniak gelöst, von einer geringen Trübung filtrirt, das Filtrat zur Verjagung des

---

[1] Nur die letzten Benzolauszüge von (*B*) wurden, wie weiter unten angegeben, getrennt verarbeitet, weil sie schmieriger waren und scheinbar nur braune amorphe Rückstände hinterliessen.

überschüssigen Ammoniaks gelinde erwärmt und nach dem Verdünnen und Erkalten mit Chlorbaryum gefällt. Sofort fiel in dichten Flocken ein unlösliches Salz heraus, das nach längerem Stehen abfiltrirt, gewaschen und mit Salzsäure zerlegt wurde.

Die ausgeschiedene rein weisse krystallinische Säure wurde filtrirt, gut gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten sie so in schönen langen büschelförmig gruppirten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 216°—217° zeigten und kein Krystallwasser enthielten.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

0·3148 Grm. Substanz gaben 0·9090 Grm. Kohlensäure und 0·1410 Grm. Wasser,

In Procenten:

C.....78·75
H..... 4·98

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{13}H_{10}O_2$ welche verlangt:

C.....78·78
H..... 5·05

Beim Erhitzen mit Ätzkalk erhält man reichlich Diphenyl. Schmelzpunkt, Zusammensetzung, Eigenschaften und Reactionen charakterisiren den Körper unzweifelhaft als *p*-Diphenylcarbonsäure.

Aus dem Filtrate vom *p*-diphenylcarbonsauren Baryum wurde durch Salzsäure die zweite Säure, welche im leicht löslichen Baryumsalze enthalten war, flockig krystallinisch ausgefällt, ebenfalls vollkommen ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhielt sie so in blendend weissen blättchenförmigen Krystallen, die ebenfalls kein Krystallwasser enthielten und einen Schmelzpunkt von 160°—161° besassen.

Die Analyse zeigte, dass diese Verbindung isomer mit der früher beschriebenen *p*-Diphenylcarbonsäure sei. Beim Erhitzen mit Kalk lieferte sie in grossen Mengen Diphenyl. Da sie nun unzweifelhaft auch eine Diphenylcarbonsäure ist, aber, wie schon

erwähnt, bestimmt von der Parasäure verschieden, aber auch nicht identisch mit der von Fittig und Ostermayer beschriebenen Orthosäure sein kann, so muss sie als die dritte der möglichen Monocarbonsäuren des Diphenyls, als Metasäure angesprochen werden. Diese Säure ist in freiem Zustande noch nicht eigentlich bekannt. Schmidt und Schultz[1] erhielten bei der Oxydation von Isodiphenylbenzol neben Benzoësäure, Terephtalsäure und der bekannten *p*-Diphenylcarbonsäure eine neue Säure in sehr geringer Menge (0·4 Grm.), welche aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirte, bei 160° schmolz, beim Erhitzen mit Kalk Diphenyl lieferte und ein Barytsalz gab, dessen Baryumgehalt auf die Formel $C_{13}H_{10}O_2$ für die Säure schliessen liess. Mit dieser Säure nun kann unsere eben beschriebene wohl als identisch angesehen werden.

Die Säure ist leicht löslich in Äther, Benzol, Xylol, Ligroïn und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird von Bleizucker weiss gefällt. In dieser Beziehung verhält sie sich der Parasäure ganz gleich.

Im Nachfolgenden geben wir zur Bestätigung einige analytische Daten.

Freie Säure. 0·2962 Grm. der bei 120° getrockneten Säure gaben 0·8530 Grm. Kohlensäure und 0·1335 Grm. Wasser.

	In Proc. gefunden	$C_{13}H_{10}O_2$
C	78·54	78·78
H	5·01	5·05

Äthyläther. Man löst die Säure in Alkohol und leitet salzsaures Gas bis zur Sättigung ein. Dann erwärmt man vorsichtig am Wasserbade und fällt mit Wasser im Überschusse. Die Flüssigkeit trübt sich milchig von ausgeschiedenen Öltröpfchen. Man fügt nun Sodalösung genau bis zur neutralen Reaction hinzu und zieht mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein dicker Syrup, der zuerst über Schwefelsäure getrocknet, dann destillirt wird. Das *m*-Diphenylcarbonsaure Äthyl siedet bei ziemlich hoher Temperatur. Eine genaue Siedepunktbestimmung

[1] Annal. d. Chem. Bd. 203. pag. 132.

wurde durch einen Zufall, der das Thermometer während der Destillation unbrauchbar machte, unmöglich gemacht. Gegen das Ende der Destillation zeigte sich im Retortenhalse eine schwache Trübung, wahrscheinlich von einer Spur Wasser herrührend, das in Folge einer geringfügigen Zersetzung der Substanz aufgetreten war. In der Retorte blieb eine geringe Menge bräunlichen Rückstandes. Die Substanz ist ein farbloses dickliches Öl, das auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirt und ergab bei der Analyse folgende Werthe:

0·2220 Grm. Substanz gaben 0·6468 Grm. CO_2 und 0·1283 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden	$C_{15}H_{14}O_2$
C	79·46	79·64
H	6·42	6·19

Baryumsalz, dargestellt durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat, Filtriren und Einengen des Filtrats am Wasserbade. Es krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die lufttrocken $3^1/_2$ Mol.[1] Krystallwasser enthalten, das bei 180° vollkommen entweicht.

0·3493 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·0373 Grm. Wasser.

0·3120 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·1370 Grm. Baryumsulfat.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_9O_2)_2Ba+3^1/_2H_2O$
H_2O	10·68	10·61

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_9O_2)_2Ba$
Ba	25·81	25·80

Calciumsalz, wie das Baryumsalz dargestellt, scheidet sich beim Eindampfen in Häuten aus, die nach dem Zerreiben ein

[1] Schmidt und Schultz geben den Krystallwassergehalt ihres Bariumsalzes mit $4^1/_2$ Mol. an. Die Ursache dieser Differenz konnten wir nicht ermitteln und bemerken nur, dass unser Salz 4 bis 5 Tage auf Filtrirpapier an der Luft gelegen hatte.

weisses Pulver geben. Es enthält lufttrocken noch 3 Mol. Wasser, die bei 200° fortgehen.

0·3035 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·0345 Grm. Wasser.
0·2690 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·0845 Grm. Calciumsulfat.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_9O_2)_2Ca+3H_2O$
H_2O	11·36	11·07

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_9O_2)_2.Ca$
Ca	9·23	9·21

Kupfersalz aus dem unten zu beschreibenden Natronsalze mittelst Kupfersulfat gefällt, ist ein hell grünlichblauer flockiger Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich zusammenballt und eine schöne smaragdgrüne Farbe annimmt.

Silbersalz, weisser flockiger, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Ammonsalz. Dieses Salz ist in freiem Zustande nicht darstellbar. Sättigt man die freie Säure mit Ammoniak und verjagt den Überschuss des letzteren durch Erwärmen oder auch durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder an der Luft, so krystallisirt eine Substanz aus, die sich nach allen Eigenschaften wieder als freie Säure documentirt (Schwerlöslichkeit in Wasser, Krystallform, Schmelzpunkt). Dieses Verhalten ist charakteristisch für die geringe Energie, welche die Säure zeigt,[1] wenn es sich um Verbindung derselben mit Basen handelt.

Natriumsalz. Zur Darstellung trägt man in eine Lösung von reinem kohlensaurem Natron die gepulverte freie Säure ein, solange sich letztere unter Kohlensäureentwicklung auflöst, setzt dann noch einen kleinen Überschuss der Säure zu, erwärmt und schüttelt nach dem Erkalten mit Äther. Die vom Äther getrennte

[1] Die Parasäure verhält sich dem Ammoniak gegenüber vollkommen gleich wie die Metasäure. Besondere Versuche haben uns hierüber unzweifelhaft belehrt.

wässerige Lösung des Natronsalzes wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis das Ganze breiartig wird, dann stehen gelassen. Es stellt eine undeutlich krystallinische, in Wasser sehr lösliche Masse dar, lufttrocken zerrieben ein weisses Pulver, das nach zweitägigem Liegen noch 2 Mol. Krystallwasser enthält. Diese entweichen bei 130°; dabei färbt sich das Salz jedoch schon schwach gelblich.

0·3008 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·0238 Grm. Wasser.

0·2770 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·0938 Grm. Natriumsulfat.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NaO_2+2H_2O$
H_2O	7·91	7·56

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NaO_2$
Na.....	10·97	10·45

Bei dieser Gelegenheit müssen wir ein eigenthümliches Verhalten des Natronsalzes hervorheben.

Schüttelt man die wässerige Lösung desselben mit Äther, so nimmt derselbe kleine Mengen der freien Säure auf; das Natronsalz wird also theilweise zersetzt[1]. Wir haben den Versuch öfter wiederholt und 6-, 8 bis 10mal dieselbe Salzlösung mit stets neuen Mengen von Äther geschüttelt, stets beobachteten wir, dass letzterer nach dem Verdampfen kleine Mengen der freien Säure hinterliess. Der Äther war ganz rein, ja speciell für diesen Versuch früher noch mit Kalilauge und Wasser gewaschen worden. Um uns zu überzeugen, wie weit diese Säureentziehung durch Äther getrieben werden kann, haben wir eine kleine Quantität des Natronsalzes (circa 0·5 Grm. in etwa 10 CC. Wasser gelöst) 40mal mit kleinen Mengen von Äther (6—8 CC.) ausgeschüttelt. Derselbe nahm beiläufig 25 Proc. vom Gewichte des Salzes an freier Säure auf. Je länger das Ausschütteln fortgesetzt wurde, desto schwieriger trennte sich der Äther von der wässerigen Flüssigkeit

[1] Dies ist wohl auch der Grund, warum unsere Natriumbestimmung etwas zu hoch ausfiel.

und man musste bei den letzten Ausschüttelungen stundenlang warten, bis dies geschehen war. Aus diesem Grunde und weil bei noch weiter fortgesetztem Ausschütteln der Äther nur mehr minimalste Quantitäten von Rückstand beim Verdunsten hinterliess, wurde der Versuch endlich abgebrochen. — Wir bemerken, dass wir auch mit dem Natronsalze der Para-Diphenylcarbonsäure denselben Versuch ausgeführt haben und dass dieses sich ganz genau gleich wie das Salz der Metasäure verhielt. In beiden Fällen reagirte die ursprünglich neutrale Salzlösung nach dem öfteren Ausschütteln begreiflicherweise stark alkalisch.

Vor längerer Zeit schon hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. v. Schmidt[1] die Beobachtung gemacht, dass sich einer Lösung von protokatechusaurem Baryum durch Äther freie Protokatechusäure entziehen lasse. Diese letztere Thatsache konnte vielleicht so erklärt werden, dass man die Bildung basischer Salze annahm, welche durch die Anwesenheit der zwei Hydroxyle erklärlich war.

Im vorliegenden Falle ist aber dieser Erklärungsgrund nicht zutreffend und ein anderer schwer zu finden. Man könnte vielleicht annehmen, dass das Salz sich in der wässerigen Lösung zum Theile dissociirt habe, dass der Äther dann die geringe Menge freier Säure aufnimmt, weil sie darin leichter löslich als in Wasser ist, dass dann wieder geringe Dissociation eintritt u. s. f., bis endlich die Menge des gebildeten Ätznatrons die Dissociation nahezu zum Stillstande bringt, respective die freiwerdende Säure sofort wieder bindet, so dass der Äther nichts mehr aufnehmen kann. Versuche in dieser Richtung mit verschiedenen Salzen organischer Säuren, zunächst, der Einfachheit halber, solcher, die sich in Äther oder ähnlichen indifferenten mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln lösen, müssten darüber Aufklärung geben, ob und inwieweit dieses Verhalten ein allgemeines ist und ob irgend welche Gesetzmässigkeiten dabei constatirt werden können. Der Gegenstand soll gelegentlich näher untersucht werden.

Erhitzt man die *m*-Diphenylcarbonsäure mit Ätzkalk, so destillirt ein röthlich gefärbtes, alsbald erstarrendes Öl über. Nach

[1] Sitzber. d. Wiener Akad. Aprilheft 1879, pag. 640.

dem Umkrystallisiren aus Alkohol, Entfärben und Sublimiren erschien die Substanz in farblosen flimmernden Blättchen und zeigte den Geruch und alle Eigenschaften des Diphenyls. Schmelzpunkt 70·5°.

Erwärmt man die Säure mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemische von Kaliumchromat, Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler durch mehrere Tage, so erhält man als Endproduct eine Substanz, die nach dem passenden Reinigen sich als Isophtalsäure erwies. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirte sie aus siedendem in langen feinen Nadeln, die bei 300° noch nicht, am Platinblech einen Moment vor der Verflüchtigung schmolzen und ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz gaben.

Wir bemerken noch, dass die ursprünglich erhaltene Menge von 60 Grm. des Gemisches der beiden rohen Diphenylcarbonsäuren durch die vielen Reinigungsversuche sehr verringert worden war, so dass wir von der Parasäure nur circa 7 bis 8, von der Metasäure 12 bis 15 Grm. vollkommen rein gewinnen konnten.

Endlich sei auch erwähnt, dass unter Umständen die einmalige Trennung durch die Baryumsalze nicht ausreicht, um ganz reine Verbindungen zu erhalten, sondern dass das Überführen in die Salze und Wiederabscheiden daraus auch 2—3mal ausgeführt werden muss.

Die bei der Destillation zuletzt übergehenden Partien der in Benzol löslichen Bestandtheile von (*A*) (pag. 9), die bräunlich zäh, harzartig waren, wurden, wie schon oben erwähnt, gesondert verarbeitet. Man löste in überschüssigem Na_2CO_3 durch ganz gelindes Erwärmen und schüttelte mit Äther aus. In der wässerigen Lösung blieben die Säuren, die, mittelst HCl abgeschieden, mit verdünntem NH_3 behandelt (wobei eine kleine Menge ungelöst blieb, die abfiltrirt wurde) und mit Hilfe der Ba-Salze getrennt wurden. Im Wesentlichen waren die beiden schon beschriebenen Diphenylcarbonsäuren vorhanden, die beim Erhitzen mit CaO reichlich Diphenyl lieferten (Schmelzpunkt 70.5°), aber ausserdem noch eine Substanz, welche sowohl die Meta- als die Parasäure verunreinigte und die Schmelzpunkte nicht mehr scharf

erkennen liess, weil zum Theil Verkohlung eintrat. Von einer Isolirung konnte wegen der geringen Menge keine Rede sein.

Das von Ammoniak ungelöste krystallinische Pulver, circa 150 Mgrm., wurde gewaschen, bei 120° C. getrocknet und analysirt. (Schmelzpunkt 206°—210° C.)

0·1370 Grm. Substanz gaben 0·4150 Grm. CO_2 und 0·0673 Grm. H_2O.

In Procenten:

C.....82·55
H..... 5·38

Nach dieser Zusammensetzung könnte man vermuthen, der Körper sei ein Anhydrid einer Diphenylcarbonsäure $C_{26}H_{18}O_3$, welches verlangt C...82·54, H...4·76 Proc. Aber die Eigenschaften desselben stimmen nicht mit dieser Voraussetzung, denn er löst sich zwar in Kalilauge auf, aber auch nach längerem Kochen damit wird er durch verdünnte Säuren unverändert wieder gefällt.

Das, was aus der, überschüssige Soda enthaltenden Lösung von Äther aufgenommen wurde, wurde nach dem Verjagen des Äthers mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht (um etwa vorhandene wirkliche Anhydride in die respectiven Kalisalze zu verwandeln), dann mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging etwas Diphenyl über (Geruch, Schmelzpunkt nach dem Sublimiren 70°—71°). Nach dem Erkalten wurde wieder mit Äther geschüttelt; dieser nahm aus der kalischen Flüssigkeit mehrere Substanzen auf, von denen eine aus Alkohol und Eisessig krystallisirt erhalten werden konnte, während die anderen schmierig blieben.

Diese Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 187° C., und die Analyse, die freilich nur mit 115 Mgrm. gemacht werden musste, deutet auf einen Kohlenwasserstoff (vielleicht das dem Benzerythren und Triphenylbenzol isomere Di-Diphenyl), der allerdings noch mit geringen Mengen eines sauerstoffhältigen Körpers verunreinigt sein musste. Sowohl dieser Kohlenwasserstoff als auch das Diphenyl entstehen in so geringen Mengen wohl nur als Nebenproducte bei der Destillation der Dicarbonsäuren für sich.

Aus der wieder angesäuerten kalischen Flüssigkeit nimmt Äther nur etwas schmierige Substanz, keine Diphenylcarbonsäuren mehr auf, so dass auf die Abwesenheit von Anhydriden im ursprünglichen Producte geschlossen werden kann.

Es ist früher gesagt worden, dass die letzten Benzolauskochungen von (*B*) getrennt verarbeitet wurden. Sie enthalten grösstentheils schmierige Producte und nur durch Sublimation konnten daraus ganz kleine Mengen Diphenylcarbonsäuren erhalten werden.

Der bräunlich gelbe Körper, der aus (*A*) neben den Diphenylcarbonsäuren gewonnen wurde und der, wenn frei von letzteren, in Benzol unlöslich ist, wurde in verdünntem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Filtrirt, gewaschen und getrocknet stellt er ein amorphes, zerriebenem Eisenoxyd ähnliches Pulver dar, aus dem vergeblich versucht wurde, irgend welche krystallisirte Derivate zu erhalten. Nur beim vorsichtigen Erhitzen für sich sublimirt eine geringe Quantität eines krystallinischen Körpers ab, der schwach saure Natur zeigte und sich in Ammoniak löste.

Chlorbaryum gab in dieser Lösung kaum eine Trübung und nach dem Filtriren fällte Salzsäure einen im Äusseren dem Aluminiumhydroxyd zum Verwechseln ähnlichen gelatinösen, weissen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen, über 300° erhitzt, noch nicht schmolz, sondern nur etwas gelb wurde. Seine Menge betrug wenige Milligramme. Die Hauptmenge des gelben Körpers verkohlte. Die Analyse des letzteren gab im Mittel C...70·2 und H...3·5 Proc. Daraus eine Formel zu berechnen halten wir für unstatthaft. Nur dass er im Grossen und Ganzen als ein Reductions-, respective Condensationsproduct der Benzoësäure angesprochen werden kann, ist aus den Zahlen ersichtlich.

Der Rückstand (*B*), aus welchem die Diphenylcarbonsäuren sowie der vorhin beschriebene Körper entfernt worden waren, wurde nun mit Eisessig wiederholt ausgekocht. Es löste sich die Hauptmenge auf und wurde nach dem Abdestilliren des Lösungs-

mittels und Trocknen des Rückstandes als braungelbe, amorphe Masse erhalten. Das von Essigsäure Ungelöste, ein schwarzbraunes Pulver, bezeichnen wir mit (*C*).

Die in Essigsäure gelöste Substanz wurde mit Wasser zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäure gekocht und dabei zeigte es sich, dass ein kleiner Theil von Wasser aufgenommen wurde, der nach dem Auskühlen gelblich flockig herausfiel. Diese Flocken wurden gesammelt, gewaschen, bei 140° getrocknet und analysirt. Man erhielt C...69·9 und H...4·1 Proc. Die Substanz nähert sich also in ihrer Zusammensetzung dem gelblichbraunen früher beschriebenen Körper und ist wohl auch als ein Condensationsproduct anzusprechen.[1]

Der in Wasser unlösliche Rückstand von der Eisessigbehandlung wurde ebenfalls bei 140° getrocknet und analysirt. Zwei gut übereinstimmende Analysen gaben im Mittel C...77·35 und H...4·27 Proc.

Er ist daher, wie die anderen amorphen Körper, ein Condensationsproduct. Seine Menge ist ziemlich beträchtlich und nächst der Paraoxybenzoësäure tritt er in relativ grösster Menge als Reactionsproduct auf. Krystallisirte Derivate konnten daraus nicht erhalten werden. Beim Versuche, durch Erhitzen für sich ein krystallinisches Sublimat zu erhalten, verkohlte er fast vollständig.

Der in Eisessig ganz unlösliche Rückstand (*C*) löst sich nur in Alkalien. Er wurde in Ammoniak aufgenommen, worin er sich ganz klar mit braunschwarzer Farbe löst, und durch Salzsäure wieder gefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet. Er stellt so ein fast schwarzes Pulver dar, das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

---

[1] Versucht man den Körper zu sublimiren, so erhält man eine gewisse Menge von krystallinischem Sublimat, das schwach sauere Eigenschaften zeigte und sich in Ammoniak löste. Durch Chlorbaryum konnte aus dieser Lösung ein schwerlösliches Barytsalz gefällt werden, während ein anderes in Lösung blieb. Aber die Säuren aus den zwei Barytsalzen zeigten nicht die Schmelzpunkte der erwarteten Diphenylcarbonsäuren. Die Säure aus dem schwerlöslichen Salze schmolz bei 214—220°, die aus dem leicht löslichen bei 243—248°. Jedenfalls war also hier eine andere Säure mit vorhanden, aber die kleinen Mengen machten eine Trennung unmöglich.

0·3732 Grm. bei 140° getrockneter Substanz gaben 1·0715 Grm. CO_2 und 0·1329 Grm. Wasser.

C .....78·30
H ..... 3·96

Man kann denselben daher ebenfalls als ein Condensationsproduct ansehen.

Es mag noch erwähnt werden, dass alle hier beschriebenen amorphen Substanzen auch der Destillation mit Zinkstaub unterworfen wurden. Das Resultat war aber stets ganz unbefriedigend. Das Destillat war schwach nach Diphenyl riechend, ölig, braun, der Menge nach sehr gering. Die Substanzen blähten sich in ganz merkwürdiger Weise auf und verkohlten grösstentheils.

Stellt man die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen übersichtlich zusammen, so ergibt sich, dass die Kalischmelze viel complicirter verläuft, als die Natronschmelze. Über die letztere haben wir schon ausführlich mehrfach berichtet.

In der Kalischmelze tritt zunächst directe Oxydation (Hydroxylirung) ein (Bildung der Oxybenzoësäuren), dann Hydroxylirung mit Carboxylirung (α-Oxyisophtalsäure), während zugleich Reduction und Condensation statthat, wie die Diphenylcarbonsäuren und die amorphen, gelb bis braun gefärbten Producte darthun. Wir kommen vielleicht noch später auf diesen Gegenstand zurück.

Chemische Untersuchung des Danburit vom Scopi in Graubündten.

Von **E. Ludwig.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1882.)

Ende September d. J. übersandte Herrn Hofrath G. Tschermak der Mineralhändler H. Hoseus in Basel mehrere Krystalle eines Minerales, welches derselbe als ein für die Schweiz neues Vorkommen bezeichnete, zur näheren Bestimmung. Gemäss den von Herrn Hoseus gemachten Mittheilungen wurde dasselbe am Scopi in Graubündten gefunden, wo es in einer Gesteinspalte (im Granit) von erdigem Chlorit umgeben erschien. Das Mineral zeigte sich in den Eigenschaften und im Aussehen von allen bekannten Mineralen abweichend, daher der Einsender dasselbe mit dem neuen Namen Bementit belegte.

In der That ist die Ausbildung der Krystalle nach den Mittheilungen des Herrn Hofrathes Tschermak eine bisher nicht beobachtete, jedoch zeigt sich das Mineral in der Grundform und in dem optischen Verhalten identisch mit dem Danburit von Russel in New-York, welchen vor Kurzem E. Dana [1] beschrieben hat.

Auf die Bitte des Herrn Hofrathes Tschermak übersandte Herr Hoseus eine grosse Anzahl von Krystallen zur krystallographischen Bestimmung und eine Quantität kleiner, durchsichtiger Kryställchen für die Analyse.

Ich übernahm die Ausführung der chemischen Analyse, Herr Dr. M. Schuster die krystallographischen Messungen.

Nachdem die Arbeit begonnen war, erhielt Herr Hofrath Tschermak von Herrn Dr. C. Hintze in Bonn die Nachricht, dass er die Bearbeitung des Danburits vom Scopi unternommen habe. Ich setzte gleichwohl die mit dem so seltenen und präch-

---

[1] Zeitschr. f. Krystallographie V., pag. 183.

tigen Materiale begonnene Arbeit fort, beendete dieselbe und wartete das Eintreffen der Abhandlung Dr. Hintze's ab. Da in derselben eine Analyse nicht mitgetheilt ist, so habe ich mich entschlossen, die Resultate der von mir vorgenommenen Analyse zu veröffentlichen.

Das von mir zur Analyse verwendete Materiale bestand aus kleinen farblosen, durchsichtigen Krystallsplittern, welche im Institute des Herrn Hofrathes Tschermak mit Sorgfalt ausgesucht waren.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes mit Hilfe des Piknometers ergab (bei Verwendung von 2·0845 Grm. Danburit) 2·985.

Die chemische Prüfung ergab als Bestandtheile: Kieselsäure, Borsäure, Kalk, Magnesia und Spuren von Eisen, Mangan und Aluminium. Bei der quantitativen Analyse erhielt ich folgende Werthe:

I. 0·406 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0·197 Grm. Kieselsäureanhydrid, 0·0935 Grm. Kalk, 0·0037 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0·0012 Grm. Magnesia und Spuren von Eisenoxyd und Thonerde.

II. 0·398 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei der Borsäurebestimmung 0·597 Grm. eines Gemenges von Borsäure, Magnesia und Chlormagnesium zusammen. Aus 0·3674 Grm. dieses Gemenges wurden bei der Magnesiabestimmung erhalten: 0·819 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, ferner aus 0·2296 Grm. des Gemenges bei der Chlorbestimmung: 0·0042 Grm. metallisches Silber. Die Rechnung ergibt somit 0·1147 Grm. Borsäureanhydrid.

Der Analyse gemäss gestaltet sich die procentische Zusammensetzung des untersuchten Minerales, wie folgt:

Kieselsäureanhydrid	48·52	Proc.
Borsäureanhydrid	28·77	„
Calciumoxyd	23·03	„
Magnesiumoxyd	0·30	„
Eisen Aluminium, Mangan, ...	Spuren	
	100·62	

Aus diesen Zahlen ergibt sich durch Rechnung die kleinste Formel $Si_2Bo_2CaO_8$. Die aus der Formel berechneten Werthe

stimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit den gefundenen in befriedigender Weise überein:

	Berechnet	Gefunden
SiO_2.....	48·78	48·52
Bo_2O_3....	28·46	28·77
CaO.....	22·76	23·03

Die chemische Analyse des Minerals vom Scopi hat die Übereinstimmung seiner chemischen Zusammensetzung mit jener des Danburits von Danbury, sowie des Danburits von Russel, St, Lawrence County, New-York ergeben. Die Minerale von diesen beiden Fundorten wurden von Smith und Brush [1], resp. von Comstock [2]) analysirt; ich stelle die von diesen Analytikern erhaltenen Zahlen mit den obigen für den Danburit vom Scopi zusammen:

	Danbury	Russel	Scopi
SiO_2	48·15	48·23	48·52
Bo_2O_3	27·15	26·93	28·77
CaO	22·37	23·24	23·03
MgO	0·40	—	0·30
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$..	0·30	0·47	Spuren.
Mn_2O_3	0·56	—	
Glühverlust.....	0·50	0·63.	

Der Danburit ist in Hinsicht auf seine chemische Zusammensetzung als die Calciumverbindung einer Borkieselsäure von der Formel $Si_2Bo_2H_2O_8$ zu betrachten; die folgende Structurformel des Danburits trägt dieser Anschauung Rechenschaft:

Bo—O—Si—O—Ca—O—Si—C—Bo
‖ ‖ ‖ ‖
O O O O

[1] Am. Journ. 1853 (2), **16**, 356.
[2] Zeitschr. f. Krystallogr. **5**, 189.

Über Guajakonsäure und Guajakharzsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Dr. **J. Herzig.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1882.)

Am Schlusse meiner Arbeit über das Quajol[1] habe ich erwähnt, dass die Guajakonsäure durch Einwirkung von Salzsäure in der Art zersetzt wird, dass sich neben anderen, noch nicht näher untersuchten Substanzen Chlormethyl und Brenzcatechin bildet. Aus dieser Reaction habe ich den Schluss gezogen, dass das bei der trockenen Destillation des Harzes auftretende Guajakol in der Guajakonsäure präformirt ist. Dieser Schluss, so wahrscheinlich er auch für den ersten Augenblick scheinen mag, ist doch nicht ganz unanfechtbar, da die freiwerdende Methylgruppe nicht absolut mit dem Brenzkatechin im Zusammenhange stehen muss. Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchungen ist es mir aber gelungen, die Anwesenheit des Guajakolrestes in der Guajakonsäure ganz bestimmt und zweifellos nachzuweisen.

Behandelt man nämlich die Guajakonsäure nach der Methode von Gruber[2] und Barth[3] in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure, so bleibt nach dem Ausschütteln mit eiskaltem Wasser im Äther ein Körper zurück, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol der Pikrinsäure sehr ähnlich sieht, den constanten Schmelzpunkt 122—123° besitzt, aber keinen bitteren Geschmack zeigt. Diese Substanz ist keine Pikrinsäure, vielmehr stimmen die analytisch gefundenen Daten am besten auf die Formel eines Dinitroguajakols. Da die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig liess und ich anderseits im Besitze einer grösseren Menge Guajakols war, so habe ich mir zum Vergleiche das Nitroproduct aus dem Guajakol dargestellt und studirt. Über diesen Körper werde ich in einer folgenden Abhandlung berichten und

---

[1] Monatshefte für Chemie. III., S. 118.

[2] Berl. Berichte 1879, S. 514.

[3] Monatshefte für Chemie. I., S. 869.

will ich hier nur erwähnen, dass das aus Guajakol direct erhaltene Product sich als identisch erwies mit dem aus der Guajakonsäure.

Carboxytartronsäure konnte ich trotz aller Vorsicht nicht nachweisen. Die ausser dem Nitroproduct entstehenden, in die wässerige Flüssigkeit übergehenden Substanzen habe ich nicht näher studirt, weil das Studium der Reaction der salpetrigen Säure auf Brenzcatechin und Guajakol in dieser Richtung vorangehen müsste.

Die neben Chlormethyl und Brenzcatechin auftretenden festen Producte konnte ich nicht genau charakterisiren, weil sie einerseits amorph zurückbleiben und anderseits nur wenige Röhren den Druck der bei 0° gesättigten Salzsäure bei der angewandten Temperatur von 180° aushielten. Es hat sich aber gezeigt, dass die Reaction schon bei niederer Temperatur (130—140° während 8—9 Stunden) vor sich geht und dass man die bei 0° gesättigte Salzsäure bequem durch ein solches Gemisch von Eisessig und gewöhnlicher concentrirter Salzsäure ersetzen kann, die noch die Guajakonsäure in Lösung zu erhalten im Stande ist.

Die Reaction geht in dieser Weise viel reiner und glatter vor sich und hoffe ich die ganze Zersetzung genau verfolgen zu können.

Bei der Guajakharzsäure, welche ich auch in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen habe, konnte ich auf dem oben angedeuteten Wege die Bildung von Chlormethyl und Brenzcatechin ebenfalls constatiren, ausserdem aber einen Körper nachweisen, der in vielem heissen Wasser löslich, beim Erkalten aus demselben in sehr hübschen Nadeln krystallisirt, die bei 183—185° schmelzen und unter gewöhnlichem Druck nicht gut sublimirbar sind. Letzterer Umstand, sowie die momentane Bräunung bei Zusatz von Kalilauge unterscheiden denselben vom Pyroguajacin, dessen Schmelzpunkt (180·5°) in der Nähe liegt. Übrigens habe ich die blaue Färbung mit Schwefelsäure, wie sie das neben Guajakol bei der Destillation der Guajakharzsäure entstehende Pyroguajacin zeigt, mit diesem Zersetzungsproducte der Guajakharzsäure nicht erhalten können.

Das Guajakol mittelst der Reaction der salpetrigen Säure in der Guajakharzsäure nachzuweisen, gelang nicht, vielmehr scheint sich ein Nitroderivat der Guajakharzsäure selbst zu bilden.

Die leichte Zersetzbarkeit des Guajakolrestes in diesen beiden Fällen durch mässig concentrirte Salzsäure ist einigermassen auffallend, aber ich habe mich durch einen speciellen Versuch überzeugt, dass auch das Guajakol unter denselben Verhältnissen sich leicht unter Bildung von Chlormethyl und Brenzcatechin zersetzen lässt.

Versuche, durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid Acetylproducte darzustellen, ergaben sowohl bei der Guajakharzsäure als auch bei der Guajakonsäure positive Resultate und wird sich auf diesem Wege die durch die Zersetzbarkeit mit Salzsäure wahrscheinlich gemachte Verknüpfung der beiden constituirenden Bestandtheile der Säuren durch Sauerstoff constatiren lassen.

Es findet sich in der Literatur eine Angabe, dass die Guajakharzsäure mit Acetylchlorid ein Substitutionsproduct bildet. Diesen Weg habe ich mit Rücksicht auf die leichte Zersetzbarkeit mittelst Salzsäure absichtlich vermieden und hoffe ich vielmehr durch diese Reaction zu Acetylproducten der Zersetzungsproducte der Guajakharzsäure gelangen zu können.

Oxydationen habe ich bis jetzt ohne Erfolg ausgeführt, doch hoffe ich auch hier durch Acetyliren und nachheriges Oxydiren günstigere Resultate erzielen zu können.

Alle diese Versuche sollen im grösseren Massstabe wiederholt werden und ich habe nur deshalb diese lückenhaften Angaben mitgetheilt, um mir das Untersuchungsgebiet für einige Zeit zu sichern, da ich wegen der schwierigen, kostspieligen und zeitraubenden Beschaffung des Materials nicht so bald zum vollkommenen Abschluss dieser Untersuchung zu gelangen hoffen darf.

Bei dieser Gelegenheit werde ich noch die weiteren Bestandtheile des Guajakharzes zu isoliren suchen, um sie genauer studiren zu können.

Schliesslich behalte ich mir vor, die Zersetzung mittelst Salzsäure noch auf das Pyroguajacin auszudehnen, wobei man vermuthlich unter Abspaltung des Benzolkerns direct zu einem Hydroxylderivat des Guajens, des bei der Zinkstaubdestillation des Pyroguajacins, sowie des Guajakharzes selbst auftretenden Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{12}$ gelangen wird.

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol.

Von Dr. **J. Herzig.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1882.)

Der Umstand, dass ich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakonsäure einen Körper von der Zusammensetzung eines Dinitroguajakols erhielt, sowie die Aussicht, mit Hilfe dieser Reaction auch bei den anderen Bestandtheilen des Guajakharzes den Guajakolrest nachweisen zu können, legten es mir nahe, das Guajakol selbst der Einwirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen. Ausserdem konnte man hoffen, bei dieser Gelegenheit möglicherweise, wenn man die Vorschriften von Gruber[1] und Barth[2] genau einhält, zu einer Methylcarboxytartronsäure zu gelangen. Die Bildung dieser Säure wäre aber vielleicht deshalb interessant, weil dieselbe höchst wahrscheinlich sich viel stabiler und weniger zersetzlich erweisen würde, als die Carboxytartronsäure selbst.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich das Studium dieser Reaction unternommen und wurde dabei genau so verfahren, wie es seinerzeit Gruber[3] und Barth[4] beschrieben haben. Je 10 Grm. Guajakols wurden in 100—130 CC. Äther gelöst, mit Eis gekühlt und durch diese Lösung ein ziemlich starker Strom salpetriger Säure durchgeleitet. Die Lösung wird dabei zusehends brauner und nach einundeinhalb- bis zwei-

---

1 Wien. Akad. Ber. 79. II. Jännerheft 1879. Berl. Ber. 1879. S. 514.
2 Monatshefte für Chemie, I. 869.
3 L. c.
4 L. c.

stündiger Dauer des Einleitens beginnt am Boden und an den Wänden des Kolbens eine reichliche Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, die dann so rasch zunimmt, dass sehr oft das Einleitungsrohr verstopft wird. In einem solchen Falle ist es am besten, die ätherische Lösung in einen anderen bereit stehenden gut gekühlten Kolben umzuleeren und das Einleiten so lange fortzusetzen, bis das vorgeschlagene Barytwasser deutlich die Entwicklung von Kohlensäure anzeigt, ein Stadium, welches in der Regel nach ungefähr drei Stunden erreicht wird. Nach dieser Zeit wird der Äther mit gut gekühltem Wasser ausgeschüttelt und die wässerige Lösung mit eiskalter Sodalösung neutralisirt. Ist der Neutralitätspunkt erreicht, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines gelblichen krystallinischen Pulvers, welches, wie ich schon hier vorgreifend bemerken will, das Natriumsalz der Carboxytartronsäure darstellt.

Ich werde auf dasselbe noch zurückkommen und will nun auf die Beschreibung des Körpers übergehen, welcher beim Ausschütteln des Äthers sich theilweise krystallinisch ausscheidet, theilweise im Äther zurückbleibt. Dieser wird zweckmässig neuerdings mit Wasser ausgeschüttelt und zwar so lange, bis sich der gesammte Äther im Wasser aufgelöst und sich daher die ganze Menge des krystallinischen Nitroproductes ausgeschieden hat.

Dasselbe wird dann am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in welchem es sich in der Wärme ziemlich leicht löst, während in der Kälte sich prachtvolle goldglänzende platte Nadeln ausscheiden, welche ganz das Aussehen der Krystalle der Pikrinsäure zeigen. Auch der Schmelzpunkt war übereinstimmend mit dem der Pikrinsäure, da derselbe an Präparaten von verschiedener Darstellung und Krystallisation zu 122—123° (uncorr.) bestimmt wurde, während der der Pikrinsäure bei 122·5° angegeben wird. Nur in einer Beziehung liess sich ein Unterschied wahrnehmen, indem nämlich dieses Product nicht den bekannten bittern Geschmack der Pikrinsäure besitzt.

Bei der Analyse hat sich aber gezeigt, dass die Verbindung eine von der der Pikrinsäure ganz verschiedene Zusammensetzung besitzt und zwar sind die Differenzen glücklicherweise so bedeutend, dass gar kein Zweifel obwalten kann. Ich lasse nun

das Ergebniss der Analysen folgen und will nur bemerken, dass dieselben mit Präparaten von verschiedener Darstellung und Krystallisation ausgeführt wurden.

I. 0·2163 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·3144 Grm. Kohlensäure und 0·0587 Grm. Wasser.

II. 0·2636 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·3817 Grm. Kohlensäure und 0·0719 Grm. Wasser.

III. 0·3659 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 42 CC. Stickstoff bei 22° und 753·8 Mm.

IV. 0·3351 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 39·0 CC. Stickstoff bei 13·7° und 742·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C	39·64	39·48	—	—
H	3·01	3·03	—	—
N	—	—	12·89	13·35

Wie folgende Tabelle zeigt, stimmen die gefundenen Daten mit den theoretisch für ein Dinitroguajakol berechneten ziemlich gut überein, während sie sich von denen der Pikrinsäure um ein Erhebliches entfernen.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_6H_2\{OCH_3, OH, (NO_2)_2$	Berechnet für $C_6H_2\{OH, (NO_2)_3$
C	39·56	39·25	31·43
H	3·02	2·80	1·31
N	13·12	13·08	18·34

Um die Analogie mit der Pikrinsäure weiter verfolgen und namentlich die von Heintzel[1] und Weidel und Gruber[2] beschriebenen Reactionen des salzsauren Triamidophenols bei dem Diamidoguajakol studiren zu können, habe ich das Dinitroguajakol mit Zinn und Salzsäure reducirt. Unter Einhaltung der-

[1] Zeitschrift für Chemie. 1867. S. 342.

[2] Berl. Ber. X. S. 1137.

selben Mengenverhältnisse verläuft die Reaction ziemlich ähnlich wie bei der Pikrinsäure. Die Masse erhitzt sich von selbst ziemlich stark, stösst Salzsäuredämpfe aus, und die ganze Menge des Nitroproductes ist innerhalb einiger Minuten vollständig gelöst. Giesst man den heissen Kolbeninhalt in eine Schale, so erstarrt derselbe in der Regel nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der aus feinen büschelförmig vereinigten silberglänzenden Nadeln besteht, welche die Zinnchlorür-Doppelverbindung des salzsauren Diamidoguajakols darstellen. Dieselben werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Die Lösung der Zinn-Doppelverbindung in Wasser färbt sich mit Luft geschüttelt schön roth, während sich die Doppelverbindung des salzsauren Triamidophenols bei dieser Behandlung intensiv blau färbt, wobei die Bildung des Amidodiimidophenols vor sich geht. Es handelt sich also hier sehr wahrscheinlich um die Bildung des Diimidoguajakols, eines Körpers, der übrigens durch Schwefelwasserstoff sehr leicht in das ursprüngliche Diamidoguajakol umgewandelt zu werden scheint, da beim Einleiten von Schwefelwasserstoff die Lösung wieder rasch entfärbt wird.

Zum Behufe der Darstellung der salzsauren Verbindung habe ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Flüssigkeit durch Filtration vom Schwefelzinn getrennt und den Schwefelwasserstoff durch vorsichtiges Erwärmen am Wasserbade verjagt. Die salzsaure Verbindung konnte aus dieser Lösung mit concentrirter Salzsäure nicht gefällt werden, beim Eindampfen nimmt die Flüssigkeit sehr schnell die rothe Farbe an und bei weiterer Concentration geht die Zersetzung leicht weiter, indem sich amorphe braune Häute abscheiden. Selbst beim Abdestilliren im Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffstrom tritt eine merkliche Bräunung ein. Da nun anderseits an eine Reindarstellung der freien Base nicht zu denken war, indem sich die salzsaure Verbindung beim Zusatz von Kalilauge sofort sehr stark bräunt, so musste ich mich zur Analyse der Zinndoppelverbindung entschliessen.

Dieselbe wurde zu diesem Behufe aus Wasser oder verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und dann die lufttrockene Substanz bei 100° getrocknet. Dabei verlor sie gar nichts an

Gewicht. Auch hier habe ich zur Analyse Präparate verschiedener Darstellung und Krystallisation gewählt.

I. 0·5175 Grm. Substanz gaben 0·3737 Grm. Kohlensäure und 0·1524 Grm. Wasser.
II. 0·5870 Grm. Substanz gaben 33·0 CC. Stickstoff bei 21° C. und 747·0 Mm.
III. 0·5887 Grm. Substanz gaben 33·0 CC. Stickstoff bei 21° C. und 748·2 Mm.
IV. 0·6229 Grm. Substanz gaben 0·8100 Grm. Chlorsilber.
V. 0·5369 „ „ „ 0·7050 „ „
VI. 0·6254 „ „ „ 0·2153 „ Zinnsäure.
VII. 0·5447 „ „ „ 0·1874 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	19·69	—	—	—	—	—	—
H	3·27	—	—	—	—	—	—
N	—	6·39	6·27	—	—	—	—
Cl	—	—	—	32·18	32·48	—	—
Sn	—	—	—	—	—	27·08	27·06

Diese Daten stimmen am besten auf die Formel der Zinndoppelverbindung des salzsauren Diamidoguajakols, welches noch ein Molekül Krystallwasser bei 100° zurückhält, wie folgende Zusammenstellung zeigen wird.

	Gefunden im Mittel	$C_6H_2\begin{cases}OH\\OCH_3\\(NH_2)_2\end{cases}.2HCl.SnCl_2+H_2O$	$C_6H_2\begin{cases}OH\\OCH_3\\(NH_2)_2\end{cases}.2HCl.SnCl_2$
C	19·69	19·35	20·19
H	3·27	3·22	2·88
N	6·33	6·45	6·73
Cl	32·33	32·71	34·13
Sn	27·07	27·18	28·36

Eine directe Wasserbestimmung war aus dem Grunde unmöglich, weil die Substanz bald über 100° schmilzt und sich unter starker Bräunung zersetzt.

Für die Darstellung des bereits oben erwähnten rothen Umwandlungsproductes des salzsauren Diamidoguajakols, welches wahrscheinlich ein Diimidoproduct ist, wäre es nothwendig, die reine salzsaure Verbindung in Händen zu haben. Allein abgesehen von der schwierigen Beschaffung des reinen salzsauren Diamidoguajakols sind noch andere Umstände, die die Reindarstellung dieses Diimidoproductes sehr erschweren. Versetzt man nämlich die im Kohlensäurestrom concentrirte Lösung des salzsauren Diamidoguajakols, analog wie es beim Triamidophenol geschieht, mit Eisenchlorid, so färbt sich die ganze Lösung prachtvoll violettroth und es scheiden sich auch alsbald schön braunrothe metallisch glänzende Blättchen aus, welche sich mit schön rother Farbe in Wasser auflösen. Die wenigen ausgeschiedenen Krystalle sind aber so leicht löslich in Wasser und selbst in Alkohol, dass ich sie nicht durch Waschen aschenfrei erhalten konnte. Anderseits darf man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung nicht allzu lange stehen lassen, da die Reaction sehr leicht unter Entfärbung und Ausscheidung brauner Flocken weiter geht.

Mit Rücksicht auf dieses analoge Verhalten war es nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob auch hier die von Weidel und Gruber[1] beim Triamidophenol beobachtete Einwirkung von Brom und Wasser, wobei die Bildung des Bromdichromazins und, als Endproduct, die des Hexabromaceton constatirt werden konnte, in einem ähnlichen Sinne verlaufe. Versetzt man eine verdünnte Lösung von salzsaurem Diamidoguajakol mit einigen Tropfen Brom, so nimmt sie sofort eine intensiv rothe Färbung an, welche beim weiteren Zusatz in schmutzigbraun übergeht und übersättigt man die Flüssigkeit mit Brom, so wird sie rein hellgelb und es scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird auf ein Filter geworfen, mit Wasser gut gewaschen und, wenn er lufttrocken geworden, aus Chloroform umkrystallisirt. Der Körper schiesst aus Chloroform in den für das Hexabromaceton charakteristischen Formen an und zeigt einen Schmelzpunkt von 108—109° (uncorr.). Die Identität dieses Körpers mit Hexabromaceton wurde übrigens

[1] Berl. Ber. X, S. 1137.

auch durch die Analyse bewiesen, welches folgendes Resultat lieferte.

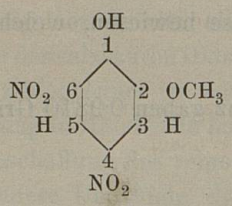
0·4638 Grm. Substanz gaben 0·9810 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_3Br_6O
Br.....	89·99	90·22

Ich habe versucht die dem Bromdichromazin entsprechende Verbindung darzustellen und habe mich dabei mutatis mutandis an das von Weidel und Gruber angegebene Verfahren gehalten. In der That erhielt ich auch einen in Chloroform unlöslichen Körper, der in seinen Eigenschaften sehr lebhaft an das, von den erwähnten Autoren beschriebene Bromdichromazin erinnerte. Trotz eifrigen Bemühens und wiederholter Reinigung konnte ich bei der Analyse nicht genau die für das Bromdichromazin theoretisch geforderten Zahlen erhalten. So erhielt ich den Bromgehalt in den verschiedenen Stadien der Reinigung zwischen 68·68%, 68·90% und 69.02%, den Stickstoff zwischen 3·79% und 3·67%, während die theoretisch verlangten Zahlen folgende sind: 69·95% Brom und 3·34% N. Zu einer weiteren Reinigung hatte ich nicht Material genug und so muss ich es daher dahin gestellt sein lassen, ob hier nur ein noch etwas unreines Bromdichromazin oder ein anderer dem Bromdichromazin in seiner Zusammensetzung sehr nahestehender Körper vorlag.

Durch den analogen Verlauf der Reaction von Brom und Wasser auf das Diamidoguajakol und Triamidophenol ist es sehr wahrscheinlich, dass nur die beiden Nitrogruppen und die Hydroxylgruppe in die Reaction eintreten. Man könnte nun versucht sein, sich die Analogie dadurch zu erklären, dass man in beiden Fällen die Stellung der beiden Nitrogruppen zu einander und zum Hydroxyl als die gleiche annimmt. Daraus würde sich für das Dinitroguajakol als die einzig mögliche Stellungsformel die folgende ergeben:



Einen Beweis wird man wohl erst dann erbringen können, wenn durch exacte Versuche nachgewiesen sein wird, dass diese Reaction nur bei solchen Körpern statthat, die in der That die gleiche Stellung der Nitrogruppen unter sich und zum Hydroxyl besitzen. Bis dahin lässt sich aus dem analogen Verhalten Brom und Wasser gegenüber kein sicherer Schluss in Bezug auf die Stellung der substituirenden Gruppen im Dinitroguajakol ziehen.

Die Stellungsfrage ist hier schon deshalb von Interesse, weil die Pikrinsäure und das Dinitroguajakol in ihren empirischen Formeln sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass statt einer Nitrogruppe in der ersteren Verbindung eine Methoxylgruppe in der letzteren vorhanden ist und beide Substanzen fast denselben Schmelzpunkt besitzen.

Das sich bei der Neutralisation des wässerigen Ätherauszugs mit eiskalter Sodalösung ausscheidende gelbliche krystallinische Pulver wurde auf ein Filter geworfen, gut gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Das im Vacuum getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3626 Grm. Substanz gaben 0·1924 Grm. schwefelsaures Natrium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_2Na_2O_7+3H_2O$
Na	17·19	17·55

Um sicher entscheiden zu können, ob hier nicht vielleicht doch die Bildung einer methylirten Carboxytartronsäure vorlag, habe ich die Elementaranalyse des Natriumsalzes unternommen und zwar mit einer nach der Angabe von Barth[1] gereinigten Substanz. Ich erhielt es auf diesem Wege vollkommen weiss und

[1] Monatshefte für Chemie I 869.

die Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

0·4110 Grm. Substanz gaben 0·2758 Grm. Kohlensäure und 0·1236 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_2Na_2O_7+3H_2O$
C	18·30	18·32
H	3·34	3·05

Das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Guajakol ist also die gewöhnliche Carboxytartronsäure, welche auch aus Protocatechusäure und Brenzcatechin entsteht. Die Ausbeute ist sehr gering und mit der aus Brenzcatechin nicht zu vergleichen, aber trotzdem konnte ich die Bildung derselben fast immer nachweisen.

Es war interessant zu untersuchen, ob die Carboxytartronsäure direct aus dem Guajakol oder erst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Nitroproduct entstehe, eine Bildungsweise, welche neuerdings von Weselsky und Benedikt[1] in Bezug auf das Brenzcatechin vermuthet wurde. Es wurden 8 Grm. Nitroproduct in 130 CC. Äther gelöst, die Lösung gut gekühlt und dann durch drei Stunden salpetrige Säure durchgeleitet. Das vorgeschlagene Barytwasser zeigte keine Entwicklung von Kohlensäure an und nach beendigter Reaction konnte trotz aller Vorsicht keine Carboxytartronsäure nachgewiesen werden. Vielmehr schied sich beim Schütteln mit kaltem Wasser das Nitroproduct unverändert wieder aus. Der Versuch wurde wiederholt und ergab dasselbe negative Resultat.

Hieraus erklärt sich die geringe Ausbeute an Carboxytartronsäure beim Guajakol im Vergleich mit Brenzcatechin. Während hier sehr viel Guajakol als Nitroproduct sich der Reaction entzieht, bilden sich beim Brenzcatechin nur sehr wenig Nitroproducte und geht die Einwirkung bei der Hauptmenge im Sinne der Bildung von Carboxytartronsäure vor sich.

---

[1] Monatshefte für Chemie III, S. 386.

REGISTER.

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Andreasch, Rudolf: Über gemischte Alloxantine. 428.
— Über Cyamidoamalinsäure. 433.
— Über ein Reductionsproduct des Colestrophans, den Dimethylglyoxylharnstoff. 436.
— und Rich. **Maly,** siehe Maly und Andreasch.

B.

Barth, L. und J. **Schreder:** Über die Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf Orcin und Gallussäure. 645.
— Über das Verhalten der Benzoësäure in der Kalischmelze. 799.
Benedikt, R. und P. **Weselsky,** siehe Weselsky und Benedikt.
Berger, Franz und Max **Hönig,** siehe Hönig und Berger.
Berwerth, Fritz: Über die chemische Zusammensetzung der Amphibole. 273.
Böhm, Joseph: Über Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser. 224.
Brauner, Bohuslav: Beitrag zur Kenntniss der Ceritmetalle. 1.
— Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. II. 486.
Brezina, A.: Kryst. Best. der Acetotetrahydrocinchoninsäure. 63—64.
— Kryst. Best. der salzsauren Methyltetrahydrocinchoninsäure. 68—69.
— Kryst. Best. der jodwasserstoffsauren Methyltetrahydrocinchoninsäure. 70.
— Kryst. Best. der Platindoppelverbinduug des Cincholepidins. 77.
— Kryst. Best. der Platindoppelverbindung der salzsauren Cinchoninsäure sowohl aus Cinchonin als aus Cincholepidin gewonnen. 80—81.
— Kryst. Best. des Pyrocinchonsäureanhydrids. 609.
— Kryst. Best. des Pyrocinchonimids. 611.
— Kryst. Best. der Hydropyrocinchonsäure (normale Adipinsäure?). 612.
— Kryst. Best. des sauren hydropyrocinchonsauren (adipinsaurent Ammons. 615.
— Kryst. Best. des salzsauren Platindoppelsalzes des Nitrooxychinolins. 775.
— Kryst. Best. des salzsauren Platindoppelsalzes des Pyridins (mittelst Zinkstaubdestillation aus dem syrupösen Producte, das bei der Oxydation des Cinchonins entsteht, erhalten). Vergleich dieses mit solchem aus Thiertheerpyridin gewonnenem. Identität beider. 778—780.
— Kryst. Best. des salzsauren Platindoppelsalzes des β-Äthylpyridins. 782.

Brezina, A.: Kryst. Best. der salzsauren Platindoppelverbindung der Nicotinsäure)aus β-Äthylpyridin). 784—785.
— Kryst. Best, des salzsauren γ-Dipyridyls. 858—859.
— Kryst. Best. des salzsauren γ-Dipyridyl-Quecksilberchlorids. 859 – 860.
— Kryst Best. des salpetersauren γ-Dipyridyls. 861.
— Kryst. Best. des Dimethyldipyridyljodids. 863.
— Kryst. Best. der Platindoppelverbindung der salzsauren Isonicotinsäure. 866.
— Kryst. Best. des salzsauren Isonicotin-Quecksilberchlorids. 871—872.
— Kryst. Best. des Dimethylisonicotinjodids. 873.
Brix, R. und H. **Weidel**, siehe Weidel und Brix.
v. Brücke, Ernst: Über die Nachweisung von Harnstoff mittelst Oxalsäure. 195.
— Physiologische Wirkungen des Isonicotins. 875—879.

D.

Demel, W.: Über den Dopplerit von Aussee. 763.
Ditscheiner, L.: Kryst. Best. von Mononitroeugenol nnd Nitroacetyleugenol. 389, 391.
Doelter, C.: Über die Einwirkung des Elektromagneten auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben. 139.
— Über die mechanische Trennung der Mineralien. 411.

E.

Eder, J. M. und G. **Ulm**: Über das Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron. 197.
Emich, Friedrich: Über das Verhalten der Rindsgalle zu der Hüfner'schen Reaction und einige Eigenschaften der Glycocholsäure. 325.
Etti, C.: Über Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin. 637.

F.

Fleissner, F. und E. **Lippmann**, siehe Lippmann und Fleissner.
Fossek, Wilhelm: Über einige neue Derivate des Isobutylaldehyds (vorläufige Mittheilung). 622.
Freund, August: Über Trimethylen. 625.
Frühling, Joseph: Über γ-Oxybuttersäure. 696.

G.

Gintl, Wilh. und Friedr. **Reinitzer**: Über die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* L. 745.
Goldschmiedt, G.: Notiz über das Vorkommen von Bernsteinsäure in einem Rindenüberzuge auf *Morus alba*. 136.
— und J. **Herzig**: Über das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren in der Anissäure bei der trockenen Destillation. 126.

REGISTER.